

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALLAN SILVA GOMES

QUIMIOESTRATIGRAFIA DE ALTA RESOLUÇÃO E A EVOLUÇÃO DO
VULCANISMO DO GRUPO SERRA GERAL NA REGIÃO CENTRAL DO
ESTADO DO PARANÁ, BRASIL

CURITIBA

2016

ALLAN SILVA GOMES

QUIMIOESTRATIGRAFIA DE ALTA RESOLUÇÃO E A EVOLUÇÃO DO VULCANISMO
DO GRUPO SERRA GERAL NA REGIÃO CENTRAL DO ESTADO DO PARANÁ,
BRASIL

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Geologia, no
Programa de Pós-Graduação em Geologia, Setor de
Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. Otavio Augusto Boni Licht
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Eleonora M. G. Vasconcellos

CURITIBA

2016

G633q

Gomes, Allan Silva

Químio estratigrafia de alta resolução e a evolução do vulcanismo do grupo Serra Geral na região central do estado do Paraná, Brasil/ Allan Silva Gomes. – Curitiba, 2016.
170 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia, 2016.

Orientador: Otavio Augusto Boni Licht – Co-orientador: Eleonora M. G. Vasconcellos.

Bibliografia: p. 149-152.

1. Solos vulcânicos - Paraná. 2. Geologia estratigráfica. 3. Geoquímica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Licht, Otavio Augusto Boni. III. Vasconcellos, Eleonora M. G. . IV. Título.

CDD: 552.2

TERMO DE APROVAÇÃO

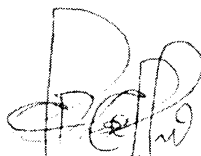
ALLAN SILVA GOMES

“Quimioestratigrafia de alta resolução e a evolução do vulcanismo do Grupo Serra Geral na região central do Estado do Paraná, Brasil.”

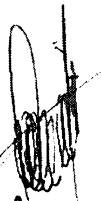
Dissertação de Mestrado aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Geologia, área de concentração em Geologia Exploratória, da Universidade Federal do Paraná. Comissão formada por:



Prof^ª. Dr^ª. Leila Soares Marques - USP



Prof^ª. Dr^ª. Cristina Valle Pinto-Coelho - UFPR



Prof. Dr. Otávio Augusto Boni Licht - UFPR
Presidente



Curitiba, 03 de março de 2016.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Dr. Otavio Augusto Boni Licht, pela excelente orientação, acompanhamento, amizade e por me apresentar ao magnífico mundo do vulcanismo.

À minha coorientadora, Prof^a. Dr^a. Eleonora Maria Gouvêa Vasconcellos, também pela excelente orientação, acompanhamento e amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade oferecida e experiência.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de Mestrado.

Ao Serviço Geológico do Paraná (MINEROPAR), por autorizar o uso do banco de dados geoquímicos para a pesquisa.

Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), por disponibilizar o laboratório para a realização das análises.

Aos colegas de Mestrado, em especial ao Jan Savaris Soares, por me receberem tão bem em Curitiba, pela amizade que desenvolvemos e por todos os maravilhosos momentos juntos.

À minha família, pelo amor, apoio e incentivo, presentes mesmo a distância.

A todos os amigos do Rio de Janeiro, em especial à Amanda Araújo, à Anna Beatriz Meireles de Oliveira, à Bárbara Sales, ao Daniel Garcez, à Danielle Macedo, à Marcella Varella, à Paula Braga, à Taísa Santana e ao Victor Hugo Proença, por contribuírem com a amizade e apoio.

A todos os outros que, de alguma forma, também puderam contribuir com o meu crescimento durante a produção dessa pesquisa.

RESUMO

Amostras de calha de rochas do Grupo Serra Geral e de rochas sedimentares das formações Botucatu e Pirambóia e do Grupo Caiuá foram obtidas a partir da perfuração de oito poços verticais no Estado do Paraná. Sete desses poços constituem uma seção NE-SW que vai de Foz do Iguaçu a Bandeirantes, e dois deles formam uma seção NW-SE que vai de Matelândia a Pato Branco. A profundidade dos poços varia entre 600 a 1.600 metros, sendo que cada amostra composta preparada representa 8 metros de perfuração nas rochas vulcânicas e 20 metros nas sedimentares, totalizando 999 amostras. Essas amostras foram analisadas no laboratório ACME, Canadá, em etapas anteriores, sendo pulverizadas para a determinação dos óxidos por fluorescência de raios X (FRX). Desse conjunto, 876 amostras também foram analisadas para a quantificação de 63 elementos químicos, incluindo elementos traço e ultra-traço, com uma combinação de técnicas que visou otimizar a sensibilidade e a precisão analítica. Com o intuito de validar esse banco de dados geoquímicos, 43 novas amostras compostas de fragmentos de basaltos maciços foram preparadas a partir das amostras de calha, em intervalos de 8 a 10 metros. Os fragmentos de rocha foram lavados com água deionizada em ultrassom e analisados no LAMIR para a determinação dos óxidos por FRX. Os dados geoquímicos de ambos os bancos de dados foram tratados com técnicas estatísticas com o intuito de verificar a existência de correlação entre os resultados analíticos de ambos os laboratórios. Desse modo, constatou-se que as análises previamente executadas são concordantes, embora algumas discrepâncias tenham sido identificadas. Para as interpretações litogeoquímicas, somente as rochas vulcânicas foram consideradas. Dentre essas, foram selecionadas somente aquelas com perda ao fogo menor que 2,5%, totalizando 604 amostras. Variações nas concentrações dos óxidos indicam evolução compatível com o fracionamento de uma assembleia gabroica. Ademais, três grupos geoquímicos são reconhecidos na área estudada pela variabilidade das concentrações de TiO_2 e P_2O_5 e por suas afinidades geoquímicas. Basaltos de baixo Ti e baixo P derivados da Subprovíncia Sul encontram-se na base da sequência e contêm concentrações relativamente elevadas de SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , Rb, Li, Cs, Th, U e Pb. Eles estão cobertos por basaltos de alto Ti e alto P derivados da Subprovíncia Centro-Norte e estão separados por um contato geoquímico brusco. Essas rochas de alto Ti e alto P são enriquecidas em K_2O , Ba, F, Ga, Hf, Nb, Sr, Ta, Y, Zr e ETR. Elas evoluem gradualmente para rochas de baixo Ti e baixo P, que correspondem aos toleítos mais primitivos da sequência, pois possuem maiores teores de elementos compatíveis, como MgO, CaO, Cr, Ni, Pt e Pd. A princípio, parece estranho que as rochas enriquecidas em incompatíveis estejam presentes na base da Subprovíncia Centro-Norte enquanto as mais primitivas estão presentes no topo. Sugere-se que esse magma enriquecido resultou de processos de diferenciação que poderiam ter ocorrido nas partes mais superiores do reservatório magmático. Uma vez que esse magma evoluído tenha extravasado, magmas mais primitivos das porções mais profundas desse reservatório teriam extravasado em seguida.

Palavras-chave: Vulcânicas básicas. Estratigrafia geoquímica. Província Ígnea do Paraná.

ABSTRACT

Chip samples of rocks from the Serra Geral Group and of sedimentary rocks from the Botucatu and Pirambóia formations and from the Caiuá Group were obtained from the drilling of eight vertical boreholes in the State of Paraná. Seven of these boreholes form a NE-SW section that goes from Foz do Iguaçu to Bandeirantes and two of them form a NW-SE section that goes from Matelândia to Pato Branco. The depth of these boreholes varies between 600 to 1,600 meters, and each composite sample represents 8 meters of drilling in the volcanics and 20 meters in the sedimentary rocks, yielding 999 samples. These samples were chemically analyzed at ACME Labs, Canada, in previous studies, where they were pulverized for the determination of oxides by x-ray fluorescence (XRF). Among these, 876 samples were also analyzed for the determination of 63 analytical variables, including trace and ultra-trace elements, by utilizing a combination of techniques that aimed the optimization of analytical sensitivity and accuracy. In order to evaluate this geochemical database, 43 new composite samples of massive basalts were prepared from the chip samples in intervals of 8 to 10 meters. The rock fragments were washed in ultrasound with deionized water and their chemical analyses were performed at LAMIR for the determination of oxides by XRF. The geochemical data from both databases were treated with statistical techniques in order to verify the existence of correlation between the analytical results from both laboratories. Thus it was stated that the ACME analyses are concordant, although some discrepancies have been reported. For the lithogeochemical interpretation, only the volcanic rocks were considered. Among these, only the volcanics with loss on ignition less than 2.5% were selected, yielding 604 samples. Variations in the oxide compositions indicate an evolution compatible with the fractionation of a gabbroic assemblage. Furthermore, three geochemical groups of basalts are recognized in the studied area by the variability of TiO_2 and P_2O_5 contents and by their geochemical affinities. Low-Ti and low-P basalts derived from the Southern Subprovince lie at the base of the sequence and contain relatively high concentrations of SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , Rb, Li, Cs, Th, U and Pb. They are covered by high-Ti and high-P basalts derived from the Central-Northern Subprovince and are separated by a sharp geochemical boundary. These high-Ti and high-P rocks are enriched in K_2O , Ba, F, Ga, Hf, Nb, Sr, Ta, Y, Zr and REE. They gradually change to low-Ti and low-P rocks, which correspond to the most primitive tholeiites in the sequence, since they have higher contents of almost all compatible elements, such as MgO, CaO, Cr, Ni, Pd and Pt. At first, it seems strange that incompatible enriched rocks are present at the base of the Central-Northern Subprovince while the most primitive samples are at the top of it. It is suggested that this enriched magma has resulted from differentiation processes that might have occurred in the uppermost levels of the reservoir. Once these evolved magma batches have erupted, more primitive magmas from the deeper parts would have erupted later.

Key-words: Basic volcanics. Geochemical stratigraphy. Paraná Igneous Province.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná e o contorno estrutural do seu embasamento.....	20
FIGURA 2 –	Mapa do arcabouço estrutural da Bacia do Paraná de Zalán <i>et al.</i> (1987).....	21
FIGURA 3 –	Estruturação do “rifte central” da Bacia do Paraná (Milani 2004).....	22
FIGURA 4 –	Duna da Formação Botucatu recoberta por derrame de basalto do Grupo Serra Geral.....	23
FIGURA 5 –	As principais LIPs no planeta, com destaque para a Província Paraná-Etendeka.....	24
FIGURA 6 –	Localização do <i>hot spot</i> de Tristão da Cunha, da Cordilheira Walvis, do Alto do Rio Grande e da Província Ígnea Paraná-Etendeka.....	26
FIGURA 7 –	Reconstituições paleogeográficas da América do Sul desde o Jurássico Inferior (Ernesto <i>et al.</i> 2002).....	26
FIGURA 8 –	Representação do modelo de vulcanismo fissural para as rochas eruptivas do Grupo Serra Geral por Bigarella (1954).....	27
FIGURA 9 –	Vulcão Bárðarbunga na região de Holuhraun, Islândia.....	28
FIGURA 10 –	Cones de escória alinhados à fissura principal de direção NE-SW, na Islândia.....	28
FIGURA 11 –	Esquema do modelo de erupção hidrovulcânica.....	29
FIGURA 12 –	Mapa de estruturas compilado por Licht (2012).....	30
FIGURA 13 –	Área de estudo do Grupo Serra Geral mapeada no SW do Estado do Paraná e as formações propostas (Arioli e Licht, 2013).....	31
FIGURA 14 –	Seção esquemática N-S da estratigrafia interna da PIP (Peate <i>et al.</i> , 1992).....	34
FIGURA 15 –	Sistema de classificação dos magmas da PIP baseado nas variações de SiO ₂ , Zr, TiO ₂ e P ₂ O ₅ (Licht e Lima 2014a).....	36
FIGURA 16 –	Variação das tipologias geoquímicas de Licht e Lima (2014a) em superfície.....	37
FIGURA 17 –	Seções verticais indicadas pelas linhas vermelhas da figura 16 (Licht e Lima 2014a).....	38

FIGURA 18 – Localização dos poços analisados no Estado do Paraná e as duas seções propostas.....	40
FIGURA 19 – Seção NE-SW com os poços e a estratigrafia simplificada.....	40
FIGURA 20 – Seção NW-SE com os poços e as litologias indicados.....	41
FIGURA 21 – Amostras de calha armazenadas no laboratório da MINEROPAR....	42
FIGURA 22 – Confeção de amostra composta.....	45
FIGURA 23 – Possíveis casos de correlação linear.....	49
FIGURA 24 – Histogramas de frequência relativa e <i>boxplots</i> para SiO_2	53
FIGURA 25 – Gráfico de correlação para SiO_2 entre as análises do ACME e as do LAMIR.....	54
FIGURA 26 – Histogramas de frequência relativa e <i>boxplots</i> para Al_2O_3	55
FIGURA 27 – Gráfico de correlação para Al_2O_3 entre as análises do ACME e as do LAMIR.....	55
FIGURA 28 – Histogramas de frequência relativa e <i>boxplots</i> para $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$	56
FIGURA 29 – Gráfico de correlação para $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$ entre as análises do ACME e as do LAMIR.....	57
FIGURA 30 – Histogramas de frequência relativa e <i>boxplots</i> para CaO	58
FIGURA 31 – Gráfico de correlação para CaO entre as análises do ACME e as do LAMIR.....	58
FIGURA 32 – Histogramas de frequência relativa e <i>boxplots</i> para MgO	59
FIGURA 33 – Gráfico de correlação para MgO entre as análises do ACME e as do LAMIR.....	60
FIGURA 34 – Histogramas de frequência relativa e <i>boxplots</i> para K_2O	61
FIGURA 35 – Gráfico de correlação para K_2O entre as análises do ACME e as do LAMIR.....	61
FIGURA 36 – Histogramas de frequência relativa e <i>boxplots</i> para Na_2O	62
FIGURA 37 – Gráfico de correlação para Na_2O entre as análises do ACME e as do LAMIR.....	63
FIGURA 38 – Histogramas de frequência relativa e <i>boxplots</i> para TiO_2	64

FIGURA 39 – Gráfico de correlação para TiO_2 entre as análises do ACME e as do LAMIR.....	64
FIGURA 40 – Histogramas de frequência relativa e <i>boxplots</i> para MnO	65
FIGURA 41 – Gráfico de correlação para MnO entre as análises do ACME e as do LAMIR.....	66
FIGURA 42 – Histogramas de frequência relativa e <i>boxplots</i> para P_2O_5	67
FIGURA 43 – Gráfico de correlação para P_2O_5 entre as análises do ACME e as do LAMIR.....	68
FIGURA 44 – Gráfico de correlação para TiO_2 entre as análises do ACME e as do LAMIR com o limite de alto e baixo Ti (HTi e LTi, respectivamente) proposto por Licht e Lima (2014a) projetado.....	70
FIGURA 45 – Gráfico de correlação do P_2O_5 com o limite de alto e baixo P (HP e LP, respectivamente) proposto por Licht e Lima (2014a) projetado..	71
FIGURA 46 – Diagrama de correlação entre os compatíveis para as rochas do Tipo 1 Sul (LSi-LZr-LTi-LP).....	117
FIGURA 47 – Diagrama de correlação entre os compatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP).....	118
FIGURA 48 – Diagrama de correlação entre os compatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP).....	118
FIGURA 49 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Sul (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,875 < r < +1,000$	123
FIGURA 50 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Sul (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,750 < r < +0,875$	124
FIGURA 51 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Sul (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,625 < r < +0,750$	125
FIGURA 52 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Sul (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,500 < r < +0,625$	126
FIGURA 53 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Sul (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,400 < r < +0,500$	127
FIGURA 54 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $+0,875 < r < +1,000$	128

FIGURA 55 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $+0,750 < r < +0,875$	129
FIGURA 56 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $+0,625 < r < +0,750$	130
FIGURA 57 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $+0,500 < r < +0,625$	131
FIGURA 58 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $+0,400 < r < +0,500$	132
FIGURA 59 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,875 < r < +1,000$	133
FIGURA 60 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,750 < r < +0,875$	134
FIGURA 61 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,625 < r < +0,750$	135
FIGURA 62 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,500 < r < +0,625$	136
FIGURA 63 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,400 < r < +0,500$	137
FIGURA 64 – Químioestratigrafia do Hg na seção NE-SW.....	141

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 –	Coluna estratigráfica do Grupo Serra Geral (Licht e Arioli, 2013)..	31
QUADRO 2 –	Síntese dos sete poços analisados.....	42
QUADRO 3 –	Relações entre os oito poços analisados com as rochas da PIP....	42
QUADRO 4 –	Técnicas analíticas empregadas e os elementos químicos determinados e seus respectivos limites inferiores de detecção (LID).....	43
QUADRO 5 –	Dados de controle de qualidade das análises químicas.....	44
QUADRO 6 –	Profundidades selecionadas para a preparação das amostras compostas recuperadas.....	46
QUADRO 7 –	Associações geoquímicas de elementos compatíveis estabelecidas a partir da correlação entre os elementos químicos ($r > +0,400$).....	119
QUADRO 8 –	Associações geoquímicas de elementos incompatíveis estabelecidas a partir da correlação entre os elementos químicos ($r > +0,625$).....	121
QUADRO 9 –	Relação entre alguns elementos e os respectivos elementos aos quais eles possuem correlação positiva para o Tipo 1 Sul.....	138
QUADRO 10 –	Relação entre alguns elementos e os respectivos elementos aos quais eles possuem correlação positiva para o Tipo 4.....	139
QUADRO 11 –	Relação entre alguns elementos e os respectivos elementos aos quais eles possuem correlação positiva para o Tipo 1 Centro-Norte.....	140
QUADRO 12 –	Comparação entre os teores de Hg (em ppb) conhecidos da bibliografia e os da presente pesquisa.....	142

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	Critérios geoquímicos definidos para os magmas-tipo referentes aos basaltos sensu lato (Peate <i>et al.</i> 1992).....	34
TABELA 2 –	Comparação entre os estimadores estatísticos calculados para as análises químicas dos laboratórios ACME (A) e LAMIR (L).....	52
TABELA 3 –	Síntese dos coeficientes de correlação (r) para cada variável analítica e comparação com os valores de r crítico (r_{CRIT}) para níveis de significância de 95% e 99%, calculados a partir do valor crítico de t (t_{CRIT}).....	68
TABELA 4 –	Síntese das amostras com variação da tipologia de acordo com a análise de TiO_2 em cada laboratório.....	70
TABELA 5 –	Síntese das amostras com variação da tipologia de acordo com a análise de P_2O_5 em cada laboratório.....	71

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 JUSTIFICATIVA.....	17
3 OBJETIVOS.....	18
3.1 OBJETIVO GERAL.....	18
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
4 GEOLOGIA REGIONAL.....	19
4.1 A BACIA DO PARANÁ.....	19
4.2 A PROVÍNCIA ÍGNEA DO PARANÁ.....	23
4.2.1 Prováveis causas do magmatismo.....	24
4.2.2 Modelos eruptivos propostos.....	27
4.2.3 O Grupo Serra Geral.....	30
4.2.4 Caracterização geoquímica das rochas da PIP.....	32
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
5.1 PESQUISA BIBLIOGRÁFICA.....	39
5.2 BANCO DE DADOS GEOQUÍMICOS DA MINEROPAR.....	39
5.2.1 Localização dos poços.....	39
5.2.2 Amostras de calha.....	41
5.2.3 Análises químicas.....	43
5.3 VALIDAÇÃO DO BANCO DE DADOS GEOQUÍMICOS DA MINEROPAR..	45
5.3.1 Recuperação das amostras.....	45
5.3.2 Análise por fluorescência de raios X.....	46
5.3.3 Correlação estatística entre os bancos de dados geoquímicos.....	47
5.4 INTERPRETAÇÃO LITOGEOQUÍMICA.....	48
6 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	49
6.1 TÉCNICAS ESTATÍSTICAS.....	49
6.1.1 Índice de correlação de Pearson (r).....	49
6.1.2 Teste da significância do coeficiente de correlação (t).....	50
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
7.1 COMPARAÇÕES ENTRE OS BANCOS DE DADOS GEOQUÍMICOS.....	52
7.1.1 Avaliação dos gráficos.....	53
7.1.1.1 SiO ₂	53

7.1.1.2 Al_2O_3	54
7.1.1.3 $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$	56
7.1.1.4 CaO	57
7.1.1.5 MgO	59
7.1.1.6 K_2O	60
7.1.1.7 Na_2O	62
7.1.1.8 TiO_2	63
7.1.1.9 MnO	65
7.1.1.10 P_2O_5	66
7.1.2 Interpretação dos coeficientes de correlação.....	68
7.1.3 Efeitos sobre a classificação da tipologia geoquímica das lavas.....	68
7.2 APRESENTAÇÃO DO ARTIGO.....	72
7.3 MATRIZES DE CORRELAÇÃO.....	115
7.3.1 Diagramas de correlação.....	115
7.3.1.1 Elementos compatíveis.....	115
7.3.1.2 Elementos incompatíveis.....	119
7.3.2 Outros elementos.....	138
7.4 QUIMIOESTRATIGRAFIA DE ALTA RESOLUÇÃO DO MERCÚRIO.....	141
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	143
REFERÊNCIAS	149
APÊNDICES	154

APÊNDICES

Apêndice I	Seção NE-SW com a tipologia geoquímica dos basaltos e com a localização das amostras recuperadas.....	155
Apêndice II	Seção NW-SE com a tipologia geoquímica dos basaltos e com a localização das amostras recuperadas.....	156
Apêndice III	Procedimentos adotados para a análise de Fluorescência de Raios X no LAMIR.....	157
Apêndice IV	Tabela de resultados da análise por FRX no LAMIR das 43 amostras recuperadas.....	162
Apêndice V	Tabela de resultados da análise por FRX no ACME referente às mesmas profundidades das 43 amostras recuperadas.....	165
Apêndice VI	Matriz de correlação para as rochas do Tipo 1 Sul.....	168
Apêndice VII	Matriz de correlação para as rochas do Tipo 4.....	169
Apêndice VIII	Matriz de correlação para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte.....	170

1 INTRODUÇÃO

A Província Ígnea do Paraná (PIP) constitui uma das maiores províncias ígneas do planeta, cujo desenvolvimento ocorreu há cerca de 135 Ma, durante o Cretáceo Inferior. Desde o século XIX é alvo de estudos com diversos enfoques, como por exemplo, a estimativa da sua espessura e do volume total de lava, as suas variações regionais e locais de composição química e seus aspectos vulcanológicos físicos (e.g. Pissis 1842, White 1908, Guimarães 1933, Leinz 1949, Bigarella 1954).

Devido às dificuldades encontradas ao mapear os diversos litotipos dessa província e o baixo custo das técnicas geoquímicas nas últimas décadas, vários autores propuseram diferentes categorizações baseadas nas variações geoquímicas dessas rochas. O modelo sugerido por Peate (1989), revisado por Peate *et al.* (1992), consiste em uma classificação baseada na variação dos teores de SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$, Sr, Ba, Y e Zr. Embora essa classificação seja a mais utilizada na literatura, ela possui algumas falhas sutis, como a sobreposição de intervalos de teores para diferentes magmas-tipo e a escolha de valores arbitrários, *i.e.* sem critério estatístico, para dividir as populações de baixas e altas concentrações. Visando solucionar tais problemas, Licht e Lima (2014a) propuseram um sistema de classificação semelhante, definido por 16 grupos de altos ou baixos teores de SiO_2 , Zr, TiO_2 e P_2O_5 , porém baseado na delimitação de valores exatos dos *gaps* de cada elemento por meio de técnicas estatísticas (SiO_2 – 62,02%; Zr – 522,15 ppm; TiO_2 – 2,85%; P_2O_5 – 0,413%).

Posto isto, pretendeu-se para esta pesquisa de mestrado a identificação de variações de composição química existentes nos diferentes tipos geoquímicos de baixo SiO_2 propostos por Licht e Lima (2014a).

2 JUSTIFICATIVA

Existe um enorme volume de dissertações, artigos e teses que aborda a geoquímica das rochas da PIP, porém a maioria dos dados disponíveis é oriunda de amostras de superfície. Sendo assim, a análise química multielementar de amostras de calha provenientes de poços que perfuraram todo o Grupo Serra Geral contribui de modo relevante para o conhecimento científico dessa província, pois permite o reconhecimento da variação da composição química em subsuperfície e o estabelecimento de relações de continuidade das assinaturas geoquímicas a partir da correlação lateral entre os poços.

Além disso, os resultados obtidos nesta pesquisa ainda puderam contribuir para: **(1)** o reconhecimento de associações de basaltos com composições químicas mais favoráveis a mineralizações de metais (*e.g.* cobre e platinoídes), e para **(2)** a possível fonte dos fluoretos na água de poços perfurados no Sistema Aquífero Serra Geral (SASG).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo desta pesquisa de mestrado é reconhecer como os óxidos maiores e menores e os elementos traço e ultra-traço se distribuem nos diferentes tipos geoquímicos de baixo SiO_2 (basaltos *sensu lato*) da classificação proposta por Licht e Lima (2014a) para as rochas da PIP.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desta pesquisa incluem:

- (I) a validação do banco de dados geoquímicos produzido pelo Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR por meio de correlação estatística com o banco de dados desenvolvido na presente pesquisa;
- (II) a determinação de grupos de elementos com padrões geoquímicos e estatísticos similares;
- (III) a definição de assinaturas geoquímicas multielementares que discriminem e caracterizem os tipos geoquímicos de Licht e Lima (2014a) ao longo de um perfil NE-SW, representado pelos sete poços perfurados entre Foz do Iguaçu e Bandeirantes.

4 GEOLOGIA REGIONAL

4.1 A BACIA DO PARANÁ

A Bacia do Paraná compreende uma sucessão vulcanossedimentar de grandes proporções que engloba extensa parte do território centro-sul do Brasil e partes do Uruguai, Paraguai e Argentina, com uma área aproximada de 1,5 milhão de km² (Milani 2007). Essa bacia apresenta uma forma elipsoidal em planta, com o seu maior eixo na direção N-S, e é considerada uma típica bacia intracratônica, pois está situada no interior da placa sul-americana e não apresenta relações diretas com as margens da mesma (Milani 2004)

A respeito de seu arcabouço estratigráfico, Milani (1997 citado por Milani 2004) identificou o caráter policíclico dos episódios de sedimentação da bacia, individualizando-a em seis supersequências, todas separadas por lacunas no registro estratigráfico (Figura 1). São elas: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso-Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo).

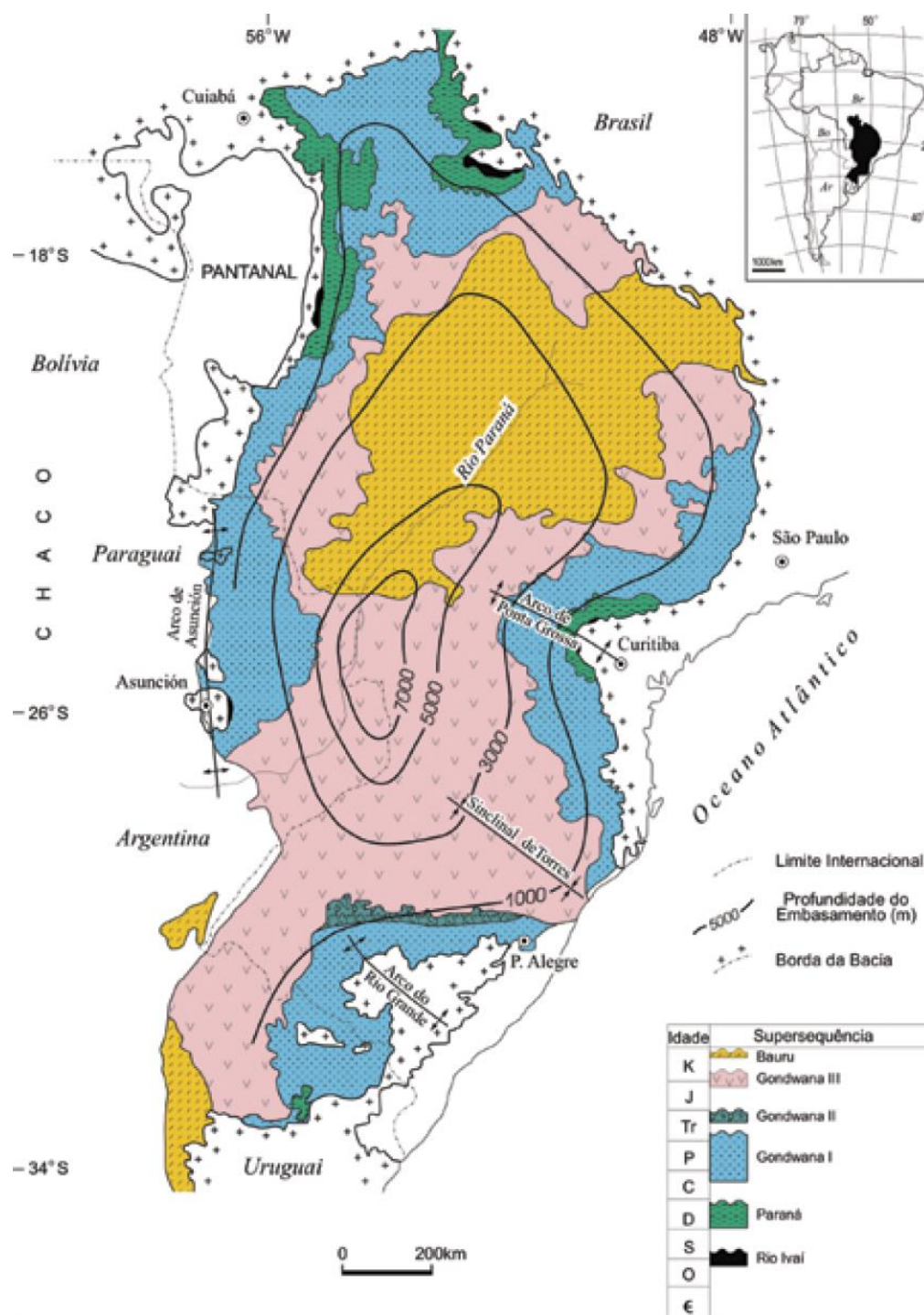


Figura 1 – Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná e o contorno estrutural do seu embasamento. Extraído de Milani (2004).

Em relação às estruturas presentes na bacia, Zalán *et al.* (1987) reconheceram duas direções principais de lineamentos, provavelmente derivadas das zonas de fraqueza do embasamento: uma NE-SW e uma NW-SE, na qual estão intrudidos os diques máficos do arco de Ponta Grossa (Figura 2). Há uma terceira direção

subordinada de lineamentos de orientação E-W, provavelmente formada a partir da deriva da placa sul-americana.

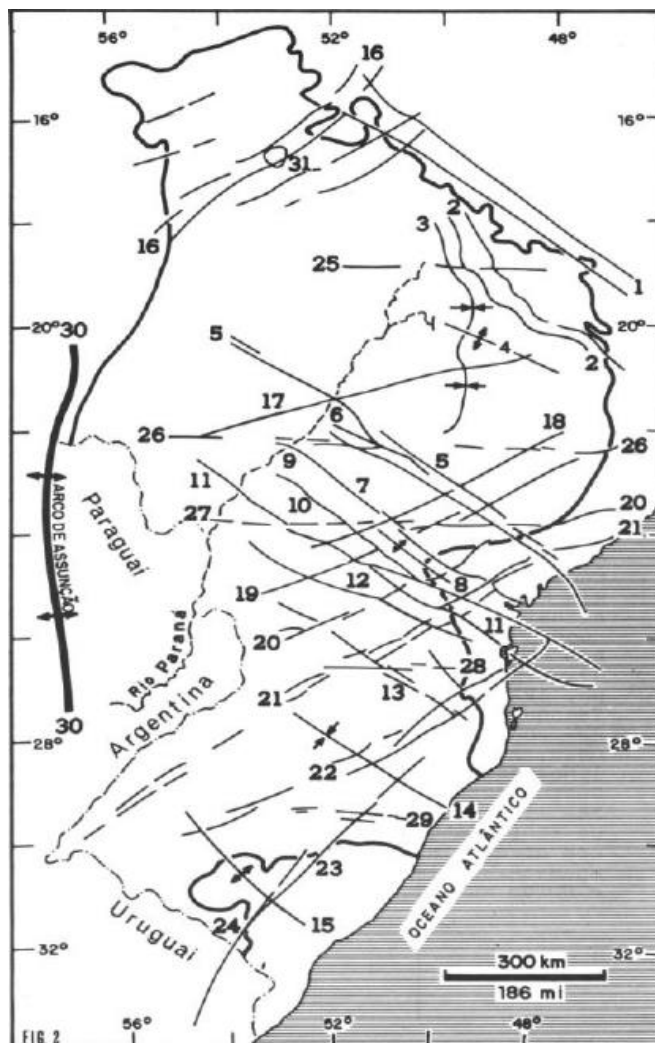


Figura 2 – Mapa do arcabouço estrutural da Bacia do Paraná de Zalán *et al.* (1987). **Lineamentos NW-SE:** 1 – arco do Alto Paranaíba; 2 – flexura de Goiânia; 3 – baixo de Ipiacú/Campina Verde; 4 – alto de Cardoso; 5 – zona de falha de Guapiara; 6 – falha de Santo Anastácio; 7 – falha de São Jerônimo/Curiúva; 8 – arco de Ponta Grossa; 9 – zona de falha de Curitiba/Maringá; 10 – falha do Rio Alonzo; 11 – zona de falha Cândido de Abreu/Campo Mourão; 12 – lineamento do Rio Piquiri; 13 – zona de falha Caçador; 14 – sinclinal de Torres; 15 – arco do Rio Grande. **Lineamentos NE-SW:** 16 – lineamento Transbrasiliano; 17 – lineamento de Araçatuba; 18 – falha de Guaxupé; 19 – falha de Jacutinga; 20 – zona de falha de Taxaquara; 21 – zona de falha Lancinha/Cubatão; 22 – zona de falha Blumenau/Soledade; 23 – falha do Leão; 24 – falha de Açotes. **Lineamentos E-W:** 25 – lineamento de Cassilândia; 26 – lineamento Moji-Guaçu Dourados; 27 – lineamento de São Sebastião; 28 – lineamento de Taquara Verde; 29 – lineamento de Bento Gonçalves.

Existem diferentes modelos propostos para a origem dessa bacia. Fúlfaro *et al.* (1982) defendem que ela se desenvolveu a partir de aulacógenos sobre o seu embasamento. Em contrapartida, Zalán *et al.* (1990 citado por Milani 2004) sugeriram

vulcânicas de caráter básico na porção mais profunda de um poço perfurado na porção central da bacia, no município de Três Lagoas, em Mato Grosso do Sul. Essas rochas foram datadas por York (2003 citado por Milani 2004) por meio da técnica $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ em plagioclásios e resultaram em idades de cristalização em torno de 443 Ma, no Neo-Ordoviciano. Milani (2004) salientou que esse evento magmático marcaria o início da formação da Bacia do Paraná.

4.2 A PROVÍNCIA ÍGNEA DO PARANÁ

A Supersequência Gondwana III, segundo a concepção de Milani *et al.* (1994), demarca um estágio de sedimentação exclusivamente continental na bacia, sendo representada pelos depósitos eólicos (*ergs*) da Formação Botucatu e pelas rochas magmáticas do Grupo Serra Geral. A Figura 4 mostra uma duna da Formação Botucatu preservada ao ser recoberta pelo derrame basáltico.



Figura 4 – Duna da Formação Botucatu recoberta por derrame de basalto do Grupo Serra Geral. Foto: Luiz Fernando Scheibe (extraído de Lopes *et al.*, 2008).

Este evento magmático ocorreu em ambiente intracontinental e resultou na geração de uma província magmática, denominada Província Ígnea do Paraná (PIP) ou Província Ígnea Paraná-Etendeka, esta considerando a contraparte africana, que corresponde a

cerca de 5% do total da província. Essa província constitui uma das maiores LIPs (*Large Igneous Provinces* – Grandes Províncias Ígneas) do mundo (Figura 5), sendo representada por uma sucessão de derrames básicos e ácidos e por uma rede de diques que cortam os depósitos sedimentares e o embasamento da bacia e por soleiras concordantes ao acamamento sedimentar das rochas da bacia.

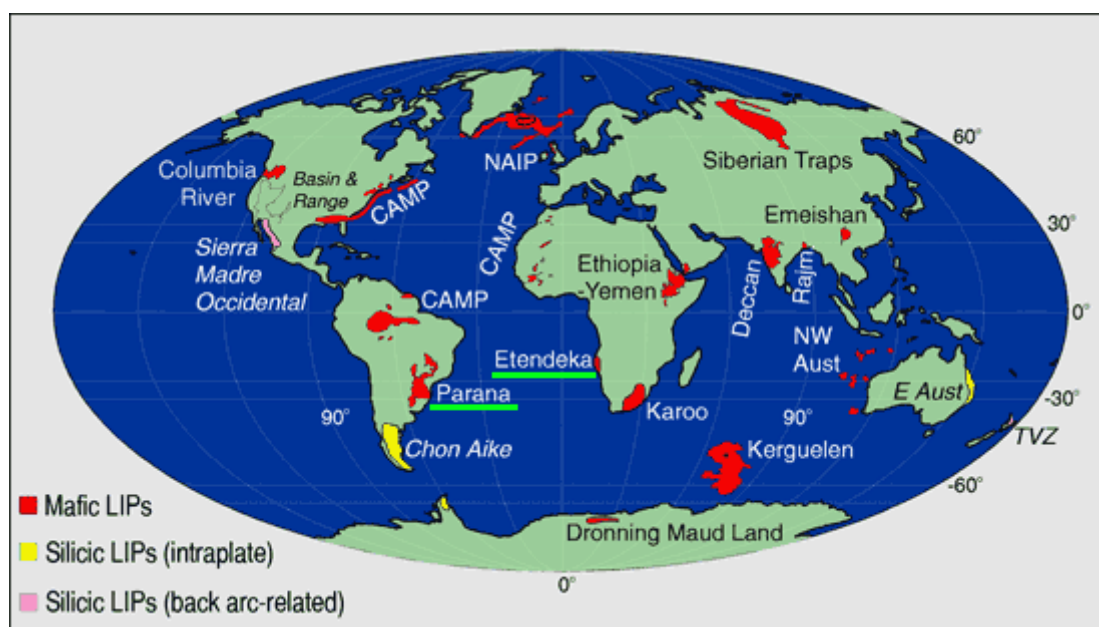


Figura 5 – As principais LIPs no planeta, com destaque para a Província Paraná-Etendeka. Fonte: Mantleplumes.org

4.2.1 Prováveis causas do magmatismo

A fonte magmática que gerou esse intenso vulcanismo ainda permanece incerta, sendo continuamente alvo de debates. Uma das hipóteses propostas considera que a pluma mantélica Tristão da Cunha, responsável pela formação do arquipélago homônimo e pela formação progressiva da Cordilheira Walvis e do Alto do Rio Grande durante o afastamento das placas sul-americana e africana (Figura 6), teria contribuído também com a formação da PIP (O'Connor e Duncan 1990).

No entanto, Marques *et al.* (1999) e Peate *et al.* (1999) demonstraram a partir de comparações entre composições químicas e isotópicas que as rochas basálticas da PIP não podem ser cogenéticas às rochas geradas pela pluma Tristão da Cunha, tendo sido formadas a partir da fusão do manto litosférico heterogêneo. Segundo esses autores, a pluma poderia ter servido apenas como fonte de aquecimento.

Posteriormente, Ernesto *et al.* (2002) propuseram um modelo alternativo baseado em dados de tomografia sísmica e de anomalias residuais do geoide. A partir de reconstruções paleogeográficas, os autores demonstraram que a região onde a PIP se localizava há cerca de 180 Ma estaria sobre uma área de anomalia positiva do geoide, na porção oeste da placa Africana (Figura 7). Desse modo, essa área permaneceria sobre esta anomalia por pelo menos 50 Ma (180 Ma a 130 Ma, aproximadamente), que seria suficiente para acumular o calor necessário para a formação de grandes quantidades de magma toleítico.

Marques (2008) atribuiu o modelo de placa de Anderson (2005) para a formação da PIP. Enquanto o modelo de pluma mantélica baseia-se na alta temperatura para explicar a formação de uma determinada província ígnea, o modelo de placa consideraria os processos tectônicos envolvidos, como *stress*, heterogeneidade do manto, variações de fertilidade do manto, dentre outros. Sendo assim, esse modelo atribuiria a formação desses eventos magmáticos a processos relativamente pouco profundos.

No entanto, Rocha-Júnior *et al.* (2012) demonstraram a partir de dados isotópicos de Re-Os que tanto a fusão do manto litosférico como a pluma Tristão da Cunha não explicariam satisfatoriamente as características químicas e isotópicas encontradas nas rochas da PIP. Os autores propuseram que o componente astenosférico envolvido na geração da PIP teria sido enriquecido por magmas oriundos de processos de subducção do Neoproterozoico. Rocha-Júnior *et al.* (2013) demonstraram por meio de novos dados

geoquímicos e isotópicos (Sr, Nd e Pb) que as rochas de alto Ti dessa província teriam sido originadas por uma fonte sublitosférica metassomatizada por piroxenito.



Figura 6 – Localização do hot spot de Tristão da Cunha, da Cordilheira Walvis, do Alto do Rio Grande e da Província Ígnea Paraná-Etendeka. Fonte: Google Earth.

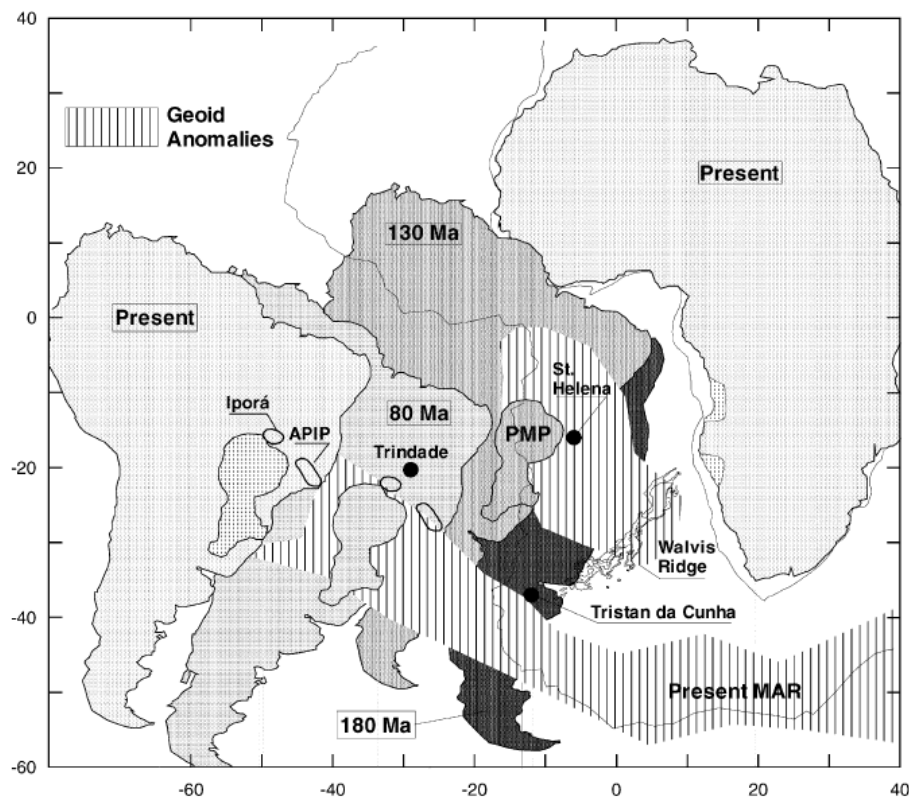


Figura 7 – Reconstituições paleogeográficas da América do Sul desde o Jurássico Inferior (Ernesto *et al.* 2002). As áreas listradas correspondem a anomalias positivas do geóide. PMP – Província Magmática do Paraná; APIP – Província Ígnea do Alto Paranaíba.

4.2.2 Modelos eruptivos propostos

No século XIX, Pissis (1842) propôs um modelo de vulcanismo fissural para as rochas da PIP, sugerindo que as lavas extravasaram ao longo de grandes fendas abertas na superfície orientadas na direção E-W, cortando e alterando os depósitos sedimentares da Bacia do Paraná. Bigarella (1954) defendeu o mesmo modelo, mencionando ainda a presença de numerosos diques NW-SE. A Figura 8 mostra um bloco diagrama que representa tal modelo.

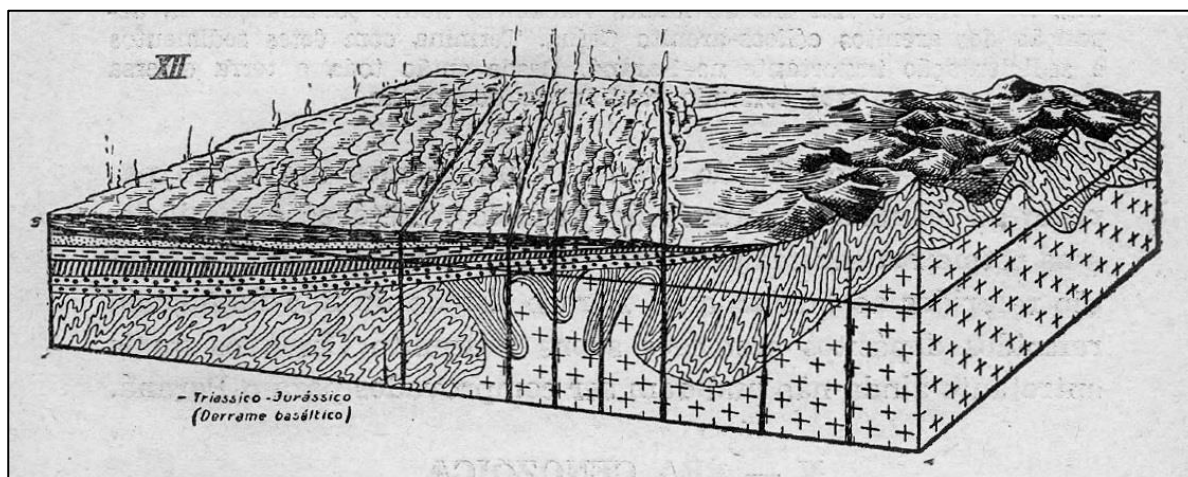


Figura 8 – Representação do modelo de vulcanismo fissural para as rochas eruptivas do Grupo Serra Geral por Bigarella (1954).

Apesar da hipótese de vulcanismo fissural ser a mais aceita para a formação das rochas da PIP, ela é comumente interpretada de modo equivocado. O extravasamento do magma não ocorre através de “extensas fendas abertas” na superfície, conforme os autores mencionados propuseram, mas sim ao longo de estruturas preferenciais ou de zonas de fraqueza. A Figura 9 mostra um exemplo atual de vulcanismo fissural na Islândia. Podem ocorrer ainda cones de escória (*cinder cones*) alinhados ao longo dessas estruturas de ascensão preferencial do magma (Figura 10).



Figura 9 – Vulcão Bárðarbunga na região de Holuhraun, Islândia. Fonte: Reykjavikhelicopters.com.

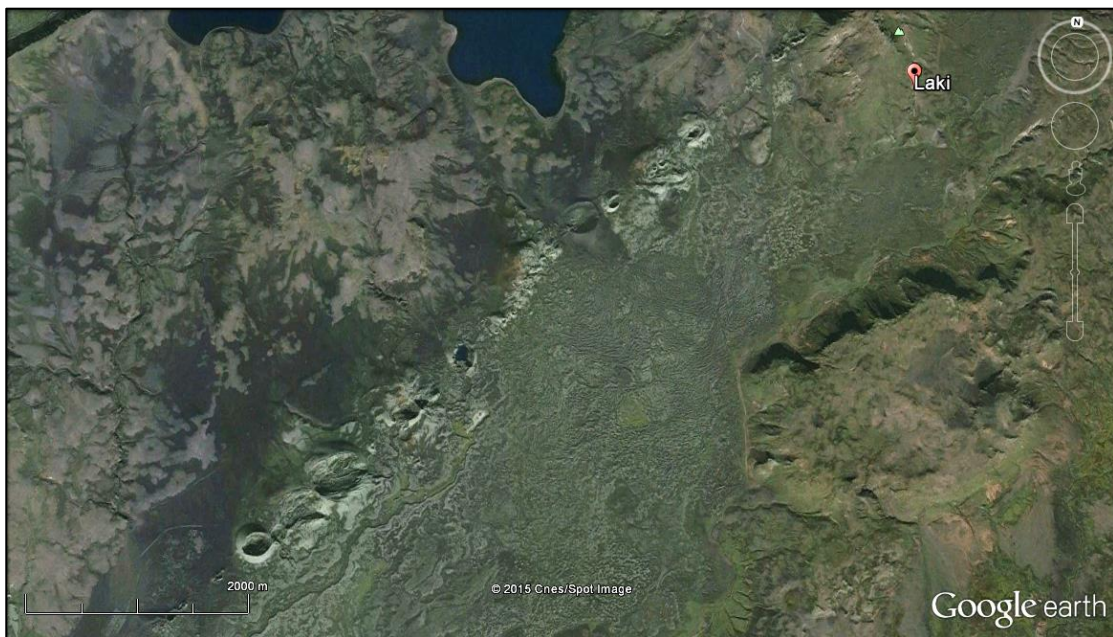


Figura 10 – Cones de escória alinhados à fissura principal de direção NE-SW, na Islândia. Fonte: Google Earth.

Além do modelo de vulcanismo fissural, ainda podem ocorrer outros mecanismos de erupção associados. A partir do recente mapeamento geológico de detalhe do Grupo Serra Geral realizado pelo Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR, Licht (2012) identificou evidências de eventos vulcânicos explosivos no SW do Estado do Paraná, como a presença de rochas vulcanoclásticas (tufos, lapilli-tufos, brechas, tufo-brechas).

Devido à complexidade do contexto geológico-geotectônico da Bacia do Paraná, este autor considerou a importância que a coluna sedimentar e seus geofluidos contidos poderiam exercer sobre o magmatismo, propondo então o modelo de hidrovulcanismo para a formação desses depósitos. O magma básico, ao entrar em contato com os diversos sistemas aquíferos da bacia, aumentaria a temperatura desses fluidos confinados, produzindo maior quantidade de voláteis e aumentando a pressão interna desse sistema. O magma então ascenderia rapidamente à superfície, causando erupções de alta energia (Figura 11).

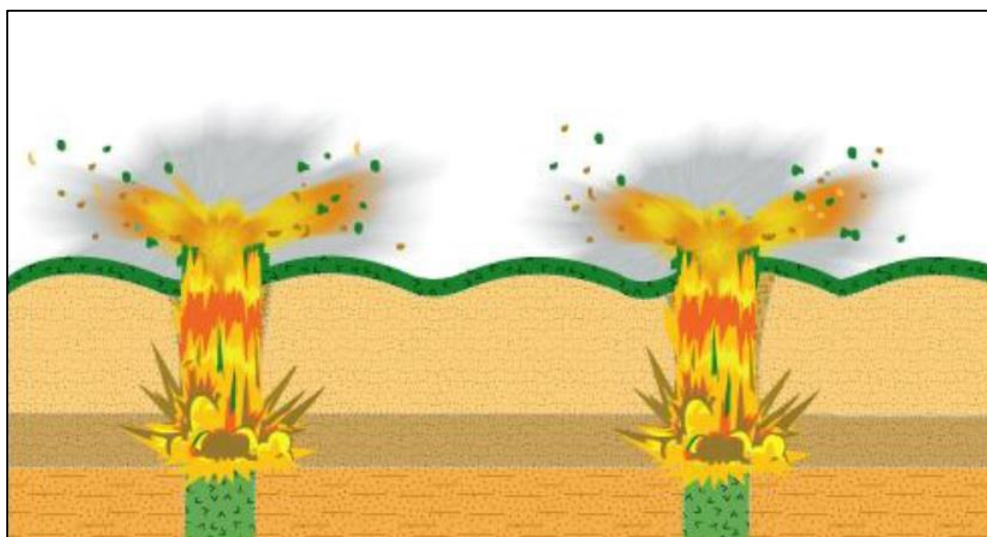


Figura 11 – Esquema do modelo de erupção hidrovulcânica. Fonte: Licht (2012).

Segundo a concepção do mesmo autor, essas manifestações vulcânicas ocorreriam através de centros eruptivos circulares alinhados ao longo de grandes lineamentos de direção NNE-SSW (Figura 12). No entanto, algumas estruturas circulares mais evidentes na PIP são interpretadas como astroblemas e outras ainda não foram alvo de um estudo geológico mais detalhado. Caso tais estruturas circulares fossem analisadas e comprovadas como centros eruptivos hidrovulcânicos, elas poderiam ser interpretadas como anéis de tufo ou *maare*, como ocorre na província de Eifel, Alemanha, por exemplo.

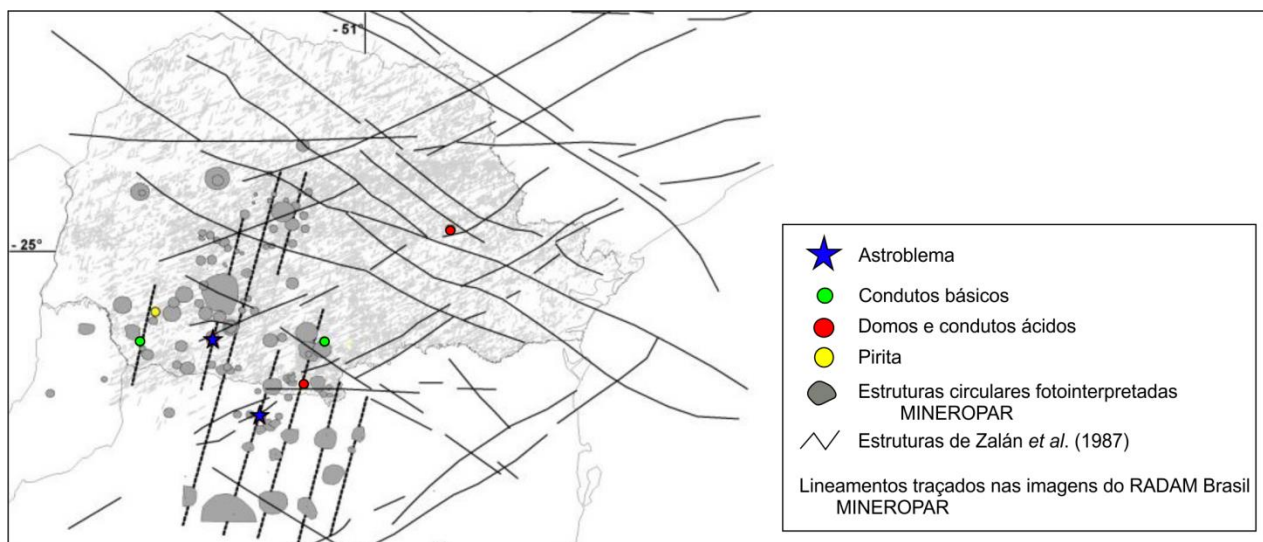


Figura 12 – Mapa de estruturas compilado por Licht (2012).

4.2.3 O Grupo Serra Geral

Com base no mapeamento geológico de detalhe da arquitetura faciológica dos derrames no SW do Estado do Paraná, Arioli e Licht (2013) sugeriram a redefinição da Formação Serra Geral como Grupo Serra Geral, propondo a existência de quatro formações e treze membros reconhecidos para o SW do Paraná (Figura 13 e Quadro 1).

Ainda que a terminologia utilizada com maior frequência na literatura seja “Formação Serra Geral”, preferiu-se adotar aqui a nomenclatura proposta por esses autores, visto que elas foram definidas de acordo com critérios consistentes observados em campo. Embora seja importante futuramente, não foram estabelecidas aqui relações entre as subunidades sugeridas e as diferentes tipologias geoquímicas analisadas.

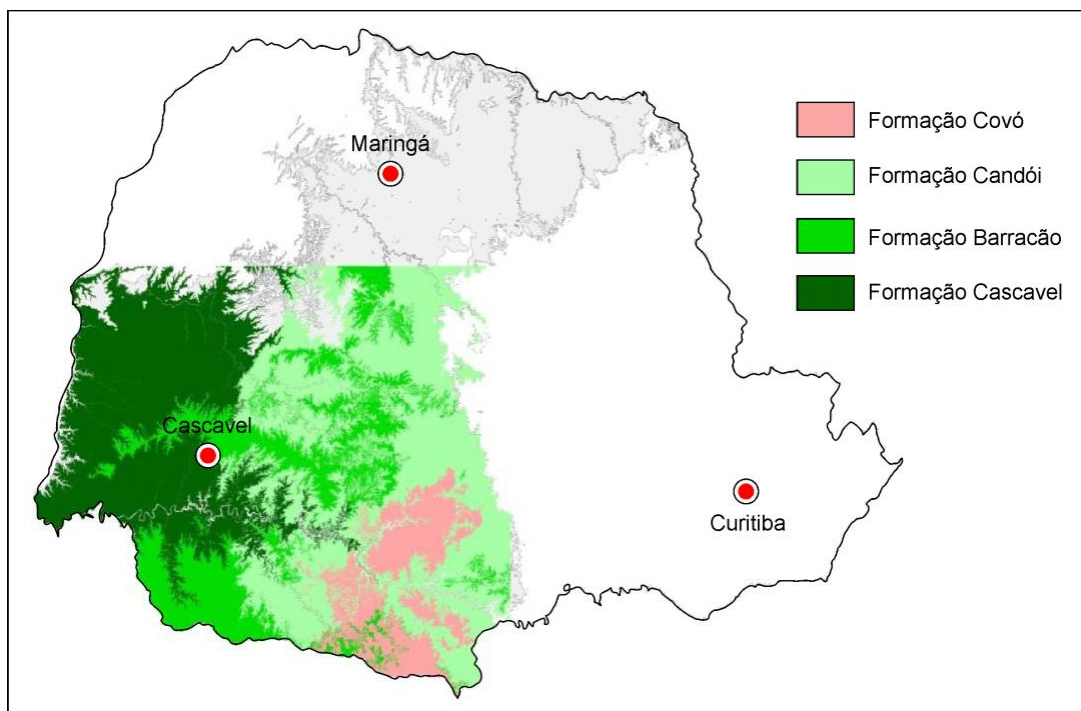


Figura 13 – Área de estudo do Grupo Serra Geral mapeada no SW do Estado do Paraná e as formações propostas (Arioli e Licht, 2013). NOTA: a legenda não indica o empilhamento estratigráfico.

Quadro 1 – Coluna estratigráfica do Grupo Serra Geral (Arioli e Licht, 2013).

Unidades litoestratigráficas	Associações faciológicas
Fm. Covó	Interdigitação de ignimbrito reomórfico, lava ignimbrítica e fluxos de lava com composição de riodacito, quartzo-latito, andesito, riolitos e vitrófiro.
Mb. Guarapuava	Ignimbrito reomórfico com composição de riodacitos, quartzo-latito, andesito, riolitos, brecha de fluxo e vitrófiro.
Mb. Palmas	Ignimbrito reomórfico, lava ignimbrítica e fluxos de lava de composição riolítica.
Fm. Candói	Derrames tabulares de basalto cinza com entablamento sigmoidal e disjunção hexagonal na base e no topo, variando lateralmente a lobos tabulares de basalto hipohialino cinza-escuro e basalto cloritizado cinza-esverdeado.
Mb. Três Pinheiros	Derrames tabulares de basalto hipohialino com entablamento em leque e em bloco, recobrem localmente basaltos Foz do Areia e Ivaiporã, intercalam-se a basaltos e brechas do Mb. Cantagalo, na Fm. Barracão.
Mb. Foz do Areia	Derrames tabulares espessos de basalto fanerítico cinza, sem evidências de hidrotermalismo, zona vesicular de topo delgada e descontínua, com preenchimentos de quartzo, calcita e zeólita, disjunção colunar e entablamento sigmoidal bem desenvolvidos, com níveis de brecha hidrovolcanoclástica somente na base da sequência.
Mb. Ivaiporã	Intercalação de derrames tabulares e lobados de basalto fanerítico cinza com níveis isolados de brecha hidrovolcanoclástica.
Mb. General Carneiro	Intercalação de derrames tabulares e lobados de basalto fanerítico cinza com níveis isolados de brecha hidrovolcanoclástica.
Mb. Chopinzinho	Derrames tabulares com estrutura interna com cona de topo de basalto hipohialino com disjunção colunar fina recobrendo geodos de ametista e núcleo de basalto fanerítico cloritizado. Intercalações de brecha peperítica.
Fm. Barracão	Derrames tabulares e lobados de basaltos avermelhados (oxidação pervasiva) com abundantes intercalações de rochas vulcanoclásticas e sedimentares.
Mb. Flor da Serra do Sul	Derrames tabulares de ferro-basalto roxo-esverdeado com entablamento em cunha, sigmoidal e tetragonal, intercalados a brecha vulcanoclástica.
Mb. Cantagalo	Intercalação de derrames lobados de basalto vesicular, com abundantes brechas de fluxo cimentadas por sílica e calcita, brechas vulcanoclásticas, arenito conglomerático de grânulos, arenito fino a siltico e siltito.

(Continua)

(Continuação)

Mb. Salgado Filho	Intercalação de derrames lobados de basalto vesicular, brechas vulcanoclásticas, arenito fino a siltico e siltito.
Fm. Cascavel	Derrames lobados, lobos tabulares e derrames tabulares de basalto avermelhado, com intercalações vulcanoclásticas e sedimentares diminuindo em proporção da base para o topo da sequência.
Mb. Toledo	Derrames tabulares de ferro-basalto cinza-arroxeadado com entablamento em cunha, sigmoidal e disjunção mais comumente tetragonal, intercalados a brecha hidrovulcanoclástica, arenito e lobos de basalto cinza.
Mb. Santa Quitéria	Lobos tabulares e derrames lobados de basalto vesicular intercalados a brechas vulcanoclásticas, tufos e sedimentos terrígenos.
Mb. Foz do Iguaçu	Lobos tabulares e derrames tabulares de basalto cinza intercalados a raros níveis de tufo e arenito.

4.2.4 Caracterização geoquímica das rochas da PIP

A compartimentação de uma LIP em grupos de rochas com assinaturas geoquímicas distintas ainda é, em geral, o método mais utilizado para a caracterização de unidades estratigráficas. Diferenças na composição química das rochas da PIP são descritas desde o início do século XX. Guimarães (1933) reconheceu variações nas concentrações de titano-magnetita nas rochas básicas ao longo da província, onde existiriam maiores concentrações de Fe_2O_3 e TiO_2 nas rochas da região do Triângulo Mineiro do que nas do sul do país. Leinz (1949), por meio de análises químicas, identificou dois grupos principais de rochas magmáticas, um com teores de SiO_2 variando entre 46% e 55% e outro entre 61% e 66%. Ruegg (1969; 1975), a partir da compilação dos dados geoquímicos presentes à época e de seus novos dados, realizou o tratamento estatístico das variáveis analíticas desse banco de dados e, assim, comparou os resultados obtidos com os de outras LIPs do Gondwana (Karoo, Deccan, Antartica e Tasmania) e criou mapas que mostram a distribuição regional dessas variáveis.

Bellieni *et al.* (1983) propuseram que o magmatismo gerado neste episódio possui caráter bimodal, visto que ele é essencialmente constituído por rochas como basaltos e andesi-basaltos, e por quantidades significantes de rochas ácidas, como riolitos e riodacitos, existindo um *gap* de rochas com teores de SiO_2 entre 60% e 65%. Bellieni *et*

al. (1984) propuseram uma classificação para esses basaltos de acordo com os teores de TiO_2 , dividindo-os em basaltos de baixo Ti ($\text{TiO}_2 < 2\%$) e basaltos de alto Ti ($\text{TiO}_2 > 2\%$), demonstrando também que a variação de TiO_2 é refletida geograficamente, uma vez que os basaltos de alto Ti são predominantes na porção norte da província e que os basaltos de baixo Ti prevalecem ao sul. Mantovani *et al.* (1985) ampliaram essa classificação incluindo também as variações dos teores de P_2O_5 , dividindo os basaltos em um grupo de alto Ti e alto P (HPT, *High Phosphorus and Titanium*) e outro de baixo Ti e baixo P (LPT, *Low Phosphorus and Titanium*).

A respeito das rochas ácidas encontradas na PIP, Bellieni *et al.* (1986) e Piccirillo *et al.* (1988) também reconheceram diferenças composicionais entre as ácidas vulcânicas da parte norte da província (Chapecó) e da parte sul da mesma (Palmas). Segundo esses autores, o magma-tipo ácido Chapecó seria caracterizado por maiores teores de TiO_2 , P_2O_5 , K_2O , Ba, La, Ce e Zr, enquanto que o magma-tipo Palmas possuiria maiores concentrações de Rb, U e Th.

Mantovani *et al.* (1988), Melfi *et al.* (1988), Peate *et al.* (1988; 1992) e Peate (1989) foram os primeiros a propor divisões estratigráficas químicas a partir de amostras de subsuperfície. Peate (1989), com base em dados de afloramento e de subsuperfície, propôs a existência de seis magmas-tipo para os basaltos *sensu lato*. Peate *et al.* (1992) revisaram esse sistema e sugeriram algumas modificações para a classificação dessas rochas (Tabela 1). Esses autores sugeriram ainda que o magmatismo migrou de sul para norte, devido ao padrão estratigráfico sobreposto dessas unidades geoquímicas (Figura 14)

Tabela 1 – Critérios geoquímicos definidos para os magmas-tipo referentes aos basaltos *sensu lato* (Peate *et al.* 1992).

	Magmas-tipo de HTi			Magmas-tipo de LTi		
	Urubici	Pitanga	Paranapanema	Gramado	Esmeralda	Ribeira
TiO ₂ (%)	>3,3	>2,8	1,7-3,2	0,7-2,0	1,1-2,3	1,5-2,3
P ₂ O ₅ (%)	>0,45	>0,35	0,2-0,8	0,05-0,40	0,1-0,35	0,15-0,50
SiO ₂ (%)	>49	>47	48-53	49-60	48-55	49-52
Fe ₂ O ₃ (%)	<14,5	12,5-18	12,5-17	9-16	12-17	12-16
Sr (ppm)	>550	>350	200-450	140-400	<250	200-375
Ba (ppm)	>500	>200	200-650	100-700	90-400	200-600
Zr (ppm)	>250	>200	120-250	65-275	65-210	100-200
Sr/Y	>14	8	4,5-15	<13	<9	5-17
Ba/Y	>14	>9	5-19	<19	<12	6-19
Zr/Y	>6,5	>5,5	4,0-7,0	3,5-6,5	2,0-5,0	3,5-7,0
Ti/Y	>500	>350	>350	<330	<330	>300
Ti/Zr	>57	>60	>65	<70	>60	>65

NOTA: ¹HTi: alto TiO₂, LTi: baixo TiO₂; ²Fe₂O₃(total) (%); ³Dados obtidos por fluorescência de raios X (FRX).

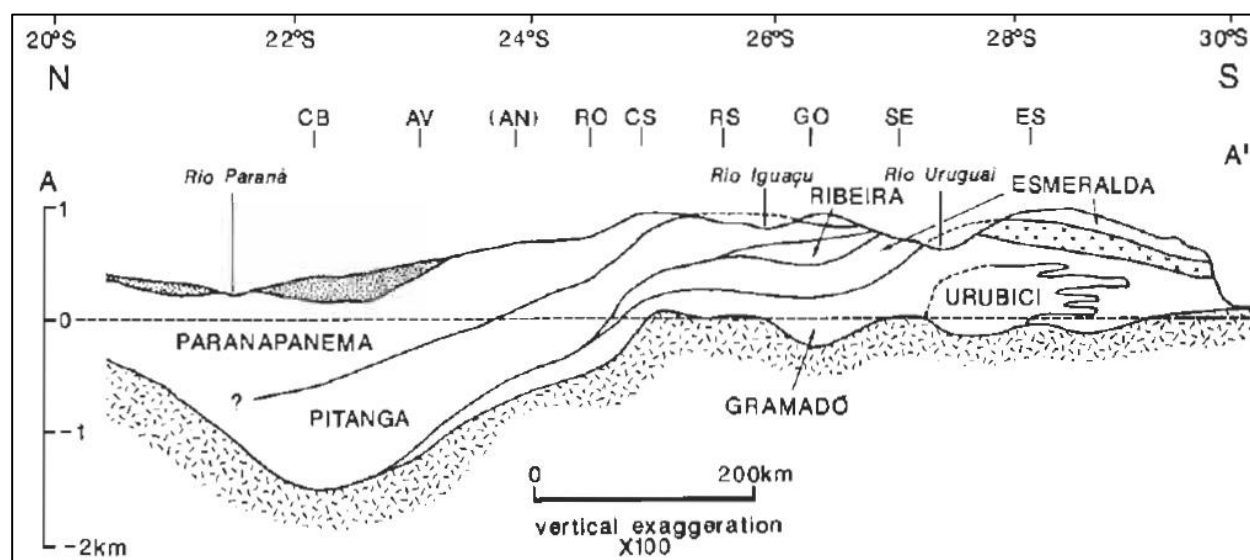


Figura 14 – Seção esquemática N-S da estratigrafia interna da PIP (Peate *et al.*, 1992). As siglas indicadas representam o código dos poços analisados.

Embora essa classificação proposta seja a mais utilizada atualmente na literatura, ela possui algumas falhas, como a sobreposição de intervalos de teores para diferentes magmas-tipo e a escolha de valores sem critério estatístico para dividir as populações de baixas e altas concentrações (e.g. o valor de 2% utilizado para discriminar populações de alto e baixo Ti).

Sob essas circunstâncias, Licht e Arioli (2012) compilaram um banco de dados que consiste em 4.257 dados geoquímicos de amostras de superfície e subsuperfície provenientes de pesquisas publicadas e não publicadas, assim como de novos dados. O tratamento estatístico detalhado desse banco de dados permitiu que os autores reconhecessem a existência de múltiplas subpopulações nas 19 variáveis analisadas, sugerindo que isso refletiria a complexidade dos processos geológicos e geoquímicos envolvidos durante o magmatismo. Os autores também propuseram valores exatos para discriminar as duas populações principais de baixas e altas concentrações para os histogramas de frequência que contém um *gap* (e.g. SiO_2 , P_2O_5 e TiO_2).

Desse modo, sobre uma ampliação desse banco de dados, Licht e Lima (2014a) propuseram um sistema de classificação baseado na identificação de *gaps* de SiO_2 (62,02%), Zr (522,15 ppm), TiO_2 (2,85%) e P_2O_5 (0,413%), subdividindo esse conjunto de rochas em 16 tipos químicos formados pela combinação de altos e baixos teores desses quatro elementos (Figura 15).

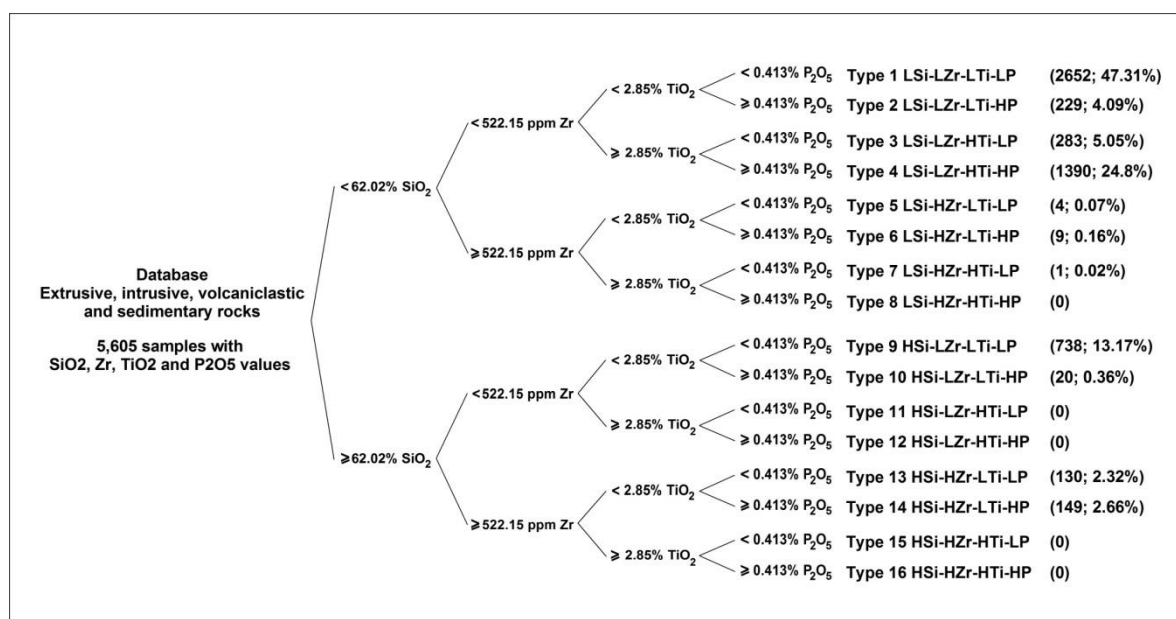


Figura 15 – Sistema de classificação dos magmas da PIP baseado nas variações de SiO₂, Zr, TiO₂ e P₂O₅ (Licht e Lima 2014a). A coluna à direita da nomenclatura dos tipos mostra a quantidade absoluta e relativa de amostras para cada tipo geoquímico.

De acordo com esses autores, os tipos de baixo Si são principalmente representados pelas rochas do Tipo 1 (LSi-LZr-LTi-LP) e do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP, L=*low* e H=*high*). As rochas do Tipo 2 (LSi-LZr-LTi-HP) e do Tipo 3 (LSi-LZr-HTi-LP) também estão presentes em quantidades moderadas dentro desse grupo.

As subprovíncias anteriormente reconhecidas (Bellieni *et al.* 1984) também foram redefinidas com base nesses critérios. Assim, de acordo com Licht e Lima (2014b), a PIP pode ser dividida em duas subprovíncias, que estão delimitadas por um contato geoquímico brusco. A Subprovíncia Sul seria essencialmente constituída pelas rochas do Tipo 1 (considerando somente os tipos de baixo Si), ocupando partes do território sul brasileiro, da Argentina e do Uruguai (figuras 16 e 17). A Subprovíncia Centro-Norte seria constituída por rochas do Tipo 4 na base e por rochas do Tipo 1 no topo (também considerando somente os tipos de baixo Si), ambos com intercalações de rochas do Tipo 2 e Tipo 3, ocupando partes do território centro-sul brasileiro e do Paraguai. As rochas do Tipo 1 foram então subdivididas com base na sua localização geográfica e

posição estratigráfica em outros dois tipos: Tipo 1 Centro-Norte e Tipo 1 Sul. Embora sejam representados pelo mesmo tipo, suas associações geoquímicas diferem entre si.

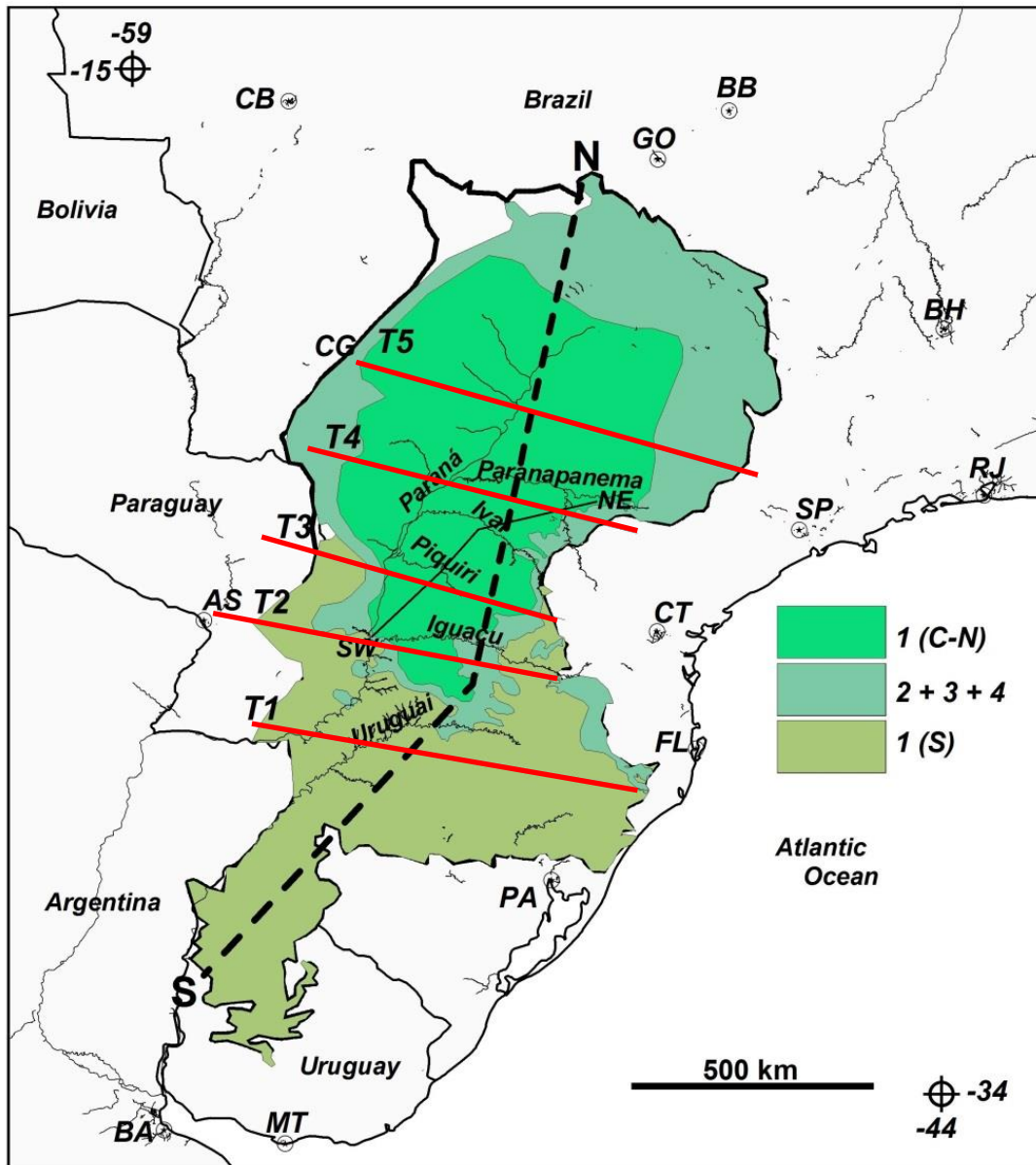


Figura 16 – Variação das tipologias geoquímicas de Licht e Lima (2014a) em superfície. As linhas vermelhas representam as direções gerais das seções verticais mostradas na Figura 17. Municípios: AS – Asunción; BA – Buenos Aires; BB – Brasília; BH – Belo Horizonte; CB – Cuiabá; CG – Campo Grande; CT – Curitiba; FL – Florianópolis; GO – Goiânia; MT – Montevideo; PA – Porto Alegre; RJ – Rio de Janeiro; SP – São Paulo.

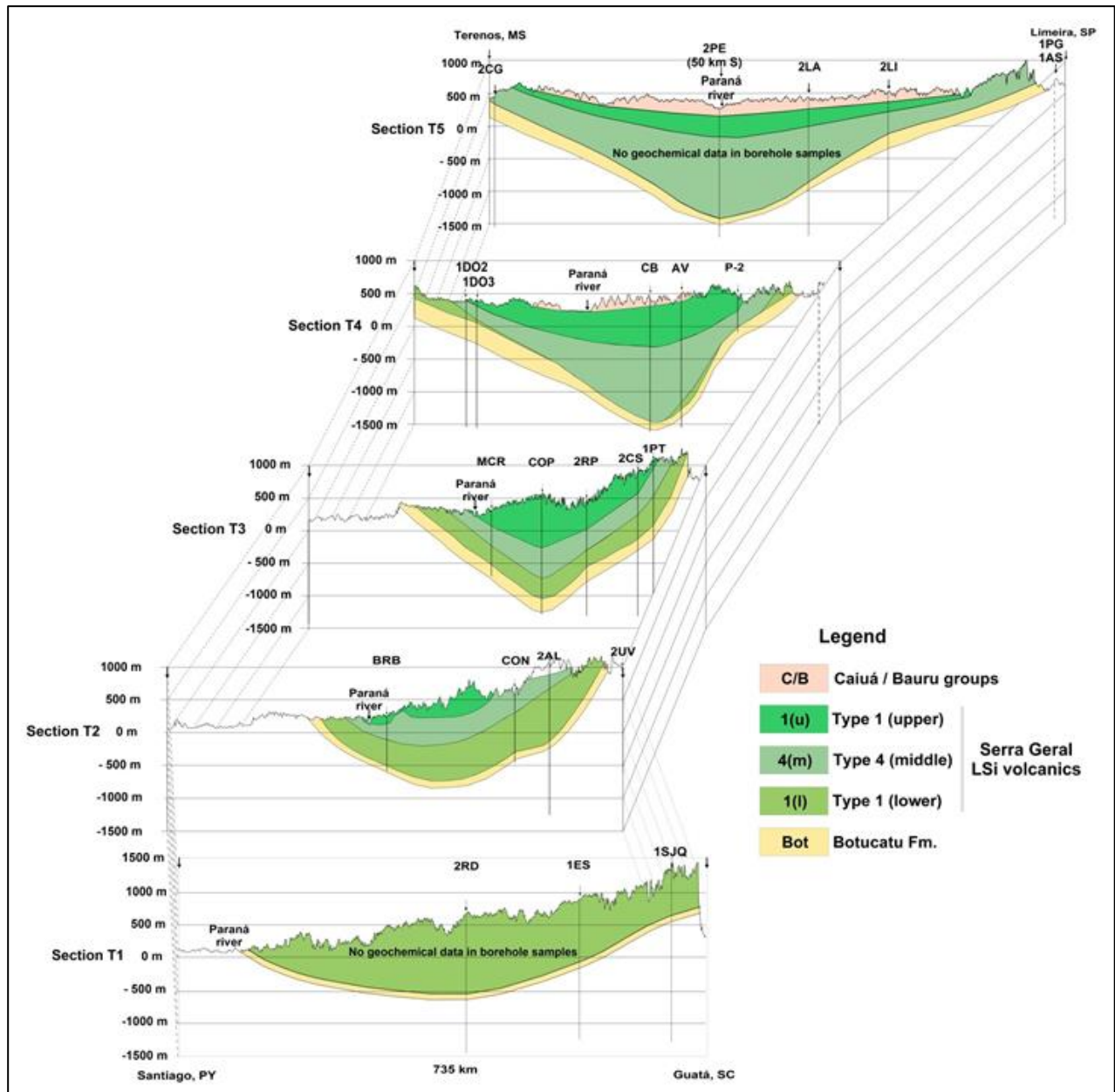


Figura 17 – Seções verticais indicadas pelas linhas vermelhas da figura 16 (Licht e Lima 2014a). Os códigos dos poços estão indicados no topo das seções.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

Para esta pesquisa de mestrado foram consultados artigos, teses e livros sobre diversos temas. Buscou-se ler trabalhos que abordam a contextualização geológica geral da Bacia do Paraná, da PIP e de outras LIPs – a história petrogenética, os modelos propostos para a sua formação, a geoquímica das rochas presentes e as propostas de classificação dos magmas. Buscou-se estudar também bibliografias que abordam conceitos de estatística, a fim de melhorar o entendimento e a qualidade dos resultados obtidos.

5.2 BANCO DE DADOS GEOQUÍMICOS DA MINEROPAR

5.2.1 Localização dos poços

Para esta pesquisa de mestrado foram avaliados oito dos 25 poços que constam na base de dados geoquímicos do projeto em execução pelo Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR. Sete desses poços selecionados constituem uma seção NE-SW que cruza a Bacia do Paraná e que corta quase perpendicularmente o Arco de Ponta Grossa (figuras 18 e 19) e dois desses constituem uma seção transversal ao eixo da bacia (figuras 18 e 20).

Os oito poços selecionados foram perfurados com sondas rotopercussivas para a exploração de água do Sistema Aquífero Guarani (SAG). Eles alcançaram cerca de 500 a 1.000 metros de profundidade, atravessando as rochas vulcânicas e vulcanoclásticas

do Grupo Serra Geral e as rochas sedimentares sobrepostas (grupos Bauru e Caiuá) e sotopostas (formações Botucatu e Rio do Rasto) a essas lavas (figuras 19 e 20).



Figura 18 – Localização dos poços analisados no Estado do Paraná e as duas seções propostas.

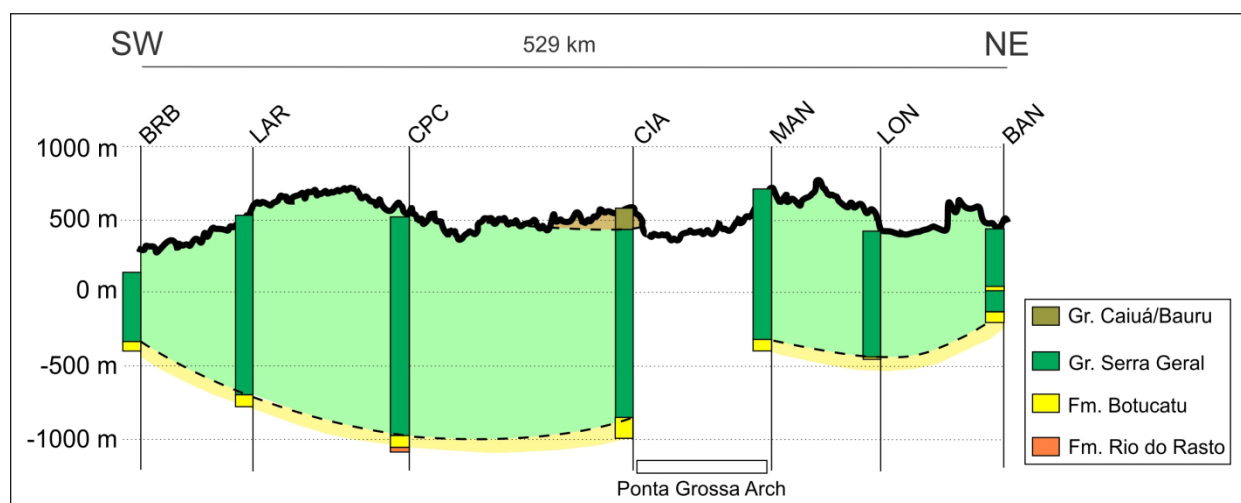


Figura 19 – Seção NE-SW com os poços e a estratigrafia simplificada.

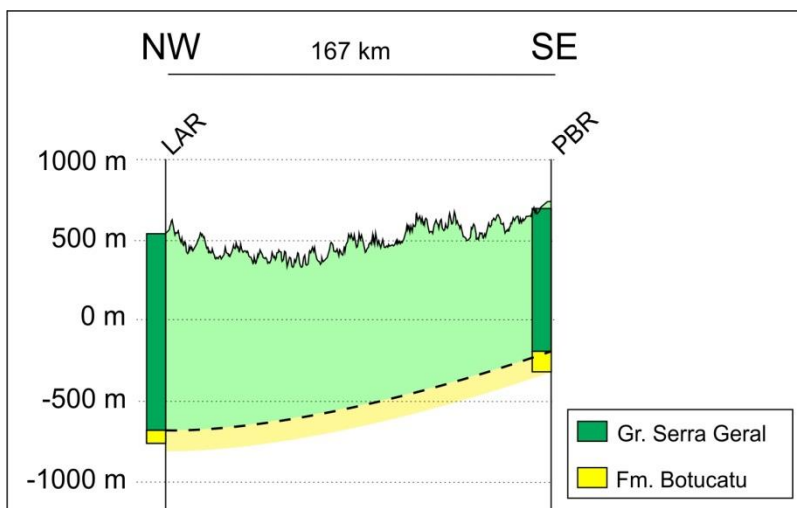


Figura 20 – Seção NW-SE com os poços e as litologias indicados.

5.2.2 Amostras de calha

Fragmentos de rocha (0,1 cm a 1 cm de diâmetro) foram coletados pela equipe de sondagem durante a perfuração dos poços a cada dois, três ou quatro metros de avanço, sem a limpeza do material (Figura 21). Para evitar possíveis contaminações nesses poços destinados à produção de água para o abastecimento humano, o fluido de sondagem utilizado foi água ou pasta de celulose.

Para a confecção das amostras compostas foram selecionados intervalos contínuos de oito ou dez metros de profundidade com o intuito de minimizar os efeitos de contaminação entre as amostras. Além disso, como a espessura média dos derrames é de 17 metros, segundo o relatório de mapeamento de Arioli e Licht (2013), cada amostra ou duas representariam um único derrame. Desse modo, a partir desses oito poços selecionados, foram preparadas 999 amostras compostas ao todo (Quadro 2), sendo que 944 dessas correspondem às rochas da PIP (Quadro 3).



Figura 21 – Amostras de calha armazenadas no laboratório da MINEROPAR.

Quadro 2 – Síntese dos sete poços analisados.

Nome do poço	Latitude	Longitude	Município	Nº de amostras compostas
BOURBON	-25,559583	-54,557722	Foz do Iguaçu	54
LAR	-25,196190	-53,959160	Matelândia	135
COPACOL	-24,632724	-53,329669	Cafelândia	180
CIAN	-23,655000	-52,613060	Cianorte	189
MANDI	-23,550780	-51,675840	Mandaguari	145
P-2 LOND	-23,242160	-51,101860	Londrina	108
P-03 BAND	-23,123611	-50,386111	Bandeirantes	65
PATO BRANCO	-26,17273	-52,6879	Pato Branco	123
TOTAL				999

NOTA: Latitude e longitude em graus decimais (WGS84).

Quadro 3 – Relações entre os oito poços analisados com as rochas da PIP.

Nome do poço	Espessura das rochas da PIP (m)	Nº de amostras compostas da PIP
BOURBON	448	51
LAR	1220	130
COPACOL	1498	175
CIAN	1300	170
MANDI	1048	140
P-2 LOND	868	106
P-03 BAND	588	57
PATO BRANCO	972	115
TOTAL		944

5.2.3 Análises químicas

As amostras compostas foram enviadas em etapas anteriores para o ACME Labs no Canadá pelo Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR, onde foram pulverizadas (<200#) em moinho de carbeto de tungstênio para a determinação dos teores de 60 elementos químicos. A relação entre as técnicas analíticas aplicadas e as variáveis obtidas, assim como seus respectivos limites inferiores de detecção (LID), está mostrada no Quadro 4. Essas análises foram acompanhadas por um controle de qualidade metuculoso que compreendeu amostras duplicatas, branco analítico e amostras de referência internacionais (Quadro 5). Posteriormente, estes dados analíticos foram organizados em tabelas a fim de compor um banco de dados para o projeto

Quadro 4 – Técnicas analíticas empregadas e os elementos químicos determinados e seus respectivos limites inferiores de detecção (LID).

Técnica analítica		Variáveis (LID)
FRX	Fusão com LiBO_2	SiO_2 (0,01%), TiO_2 (0,01%), Al_2O_3 (0,01%), $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$ (0,01%), MgO (0,01%), CaO (0,01%), Na_2O (0,01%), K_2O (0,01%), P_2O_5 (0,01%)
ICP-MS	Digestão tetrácida ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF} + \text{HCl}$)	Ag (20 ppb), As (0,2 ppm), Bi (0,04 ppm), Cd (0,02 ppm), Co (0,2 ppm), Cr (1 ppm), Cu (0,02 ppm), Ga (0,02 ppm), Hf (0,02 ppm), Li (0,1 ppm), Mn (2 ppm), Mo (0,05 ppm), Nb (0,04 ppm), Pb (0,02 ppm), Rb (0,1 ppm), Sb (0,02 ppm), Sc (0,1 ppm), Sn (0,1 ppm), Ta (0,1 ppm), V (1 ppm), W (0,1 ppm), Zn (0,2 ppm)
	Fusão com $\text{LiBO}_2 + \text{HNO}_3$	Ba (1 ppm), Be (1 ppm), Ce (0,1 ppm), Cs (0,1 ppm), Dy (0,05 ppm), Er (0,03 ppm), Eu (0,02 ppm), Gd (0,05 ppm), Ho (0,02 ppm), La (0,1 ppm), Lu (0,01 ppm), Nd (0,3 ppm), Pr (0,02 ppm), Sm (0,05 ppm), Th (0,2 ppm), Tm (0,01 ppm), U (0,1 ppm), Y (0,1 ppm), Yb (0,05 ppm), Zr (0,1 ppm)
	Fusão com Na_2O_2	B (3 ppm)
ICP-ES	Fire assay	Au (2 ppb), Pd (2 ppb), Pt (3 ppb)
Eletrodo de íons seletivo	Fusão com NaOH	F (10 ppm)
Vapor frio	Digestão Água-Régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$)	Hg (10 ppb)

NOTA: As amostras referentes ao poço de Pato Branco somente foram submetidas a análises por FRX e por eletrodo de íon seletivo.

Quadro 5 – Dados de controle de qualidade das análises químicas.

		Amostras de referência	Poços						
			A	B	C	D	E	F	
Duplicatas (pares)		-	4 (3%)	6 (3,2%)	4 (2,8%)	7 (3%)	2 (3,1%)	4 (3,7%)	
Replicatas (pares)		-	26 (19,3%)	50 (26,5%)	39 (26,9%)	48 (20,5%)	16 (24,6%)	23 (21,3%)	
FRX	LiBO ₂	STD SO-18	4 (3%)	7 (3,7%)	5 (3,4%)	8 (3,4%)	2 (3,1%)	4 (3,7%)	
		STD SY-4(D)	4 (3%)	7 (3,7%)	5 (3,4%)	8 (3,4%)	2 (3,1%)	4 (3,7%)	
ICP-MS	Digestão tetrácida	STD OREAS24P	7 (5,2%)	8 (4,2%)	7 (4,8%)	12 (5,1%)	2 (3,1%)	5 (4,6%)	
		STD OREAS45C	7 (5,2%)	8 (4,2%)	7 (4,8%)	11 (4,7%)	2 (3,1%)	5 (4,6%)	
	Fusão com LiBO ₂ +HNO ₃	STD SO-18	10 (7,4%)	13 (6,9%)	12 (8,3%)	15 (6,4%)	6 (9,2%)	8 (7,4%)	
	Digestão por água régia	STD OREAS45CA	6 (4,4%)	10 (5,3%)	5 (3,4%)	8 (3,4%)	5 (7,7%)	4 (3,7%)	
		STD DS8	6 (4,4%)	10 (5,3%)	5 (3,4%)	8 (3,4%)	5 (7,7%)	0	
		STD DS9	0	0	0	0	0	4 (3,7%)	
	Fusão com Na ₂ O ₂	STD C3	4 (3%)	6 (3,2%)	5 (3,4%)	8 (3,4%)	2 (3,1%)	4 (3,7%)	
		STD LKSD-3	4 (3%)	6 (3,2%)	5 (3,4%)	8 (3,4%)	2 (3,1%)	7 (6,5%)	
	ICP-ES	Fire assay	STD PD1	5 (3,7%)	6 (3,2%)	5 (3,4%)	8 (3,4%)	3 (4,6%)	5 (4,6%)
			STD CDN-PGMS-19	5 (3,7%)	6 (3,2%)	5 (3,4%)	8 (3,4%)	3 (4,6%)	5 (4,6%)
Eletrodo de íons seletivo	Fusão com NaOH	STD STSD-1	10 (7,4%)	12 (6,3%)	10 (6,9%)	17 (7,3%)	4 (6,2%)	8 (7,4%)	
Vapor frio	Digestão por água régia	STD LKSD-4	3 (2,2%)	7 (3,7%)	5 (3,4%)	8 (3,4%)	0	0	
		STD TILL-3	4 (3%)	7 (3,7%)	5 (3,4%)	8 (3,4%)	0	2 (1,9%)	
Quartz-GO		-	2	3	3	2	2	4	
Brancos analíticos		-	43	68	50	74	25	42	
Total de amostras por poço			135	189	145	234	65	108	

NOTA: Poços: A – LAR; B-CIAN; C-MANDI; D-COPACOL+BOURBON; E-P-03 BAND; F-P-2 LOND.
Valores percentuais entre parêntesis correspondem à quantidade relativa de amostras por poço.

5.3 VALIDAÇÃO DO BANCO DE DADOS GEOQUÍMICOS DA MINEROPAR

5.3.1 Recuperação das amostras

A fim de certificar a validade do banco de dados geoquímicos desenvolvido pelo laboratório ACME Labs, 43 novas amostras compostas de fragmentos de basaltos maciços, selecionados em intervalos de 8 a 10 metros, foram confeccionadas a partir de alíquotas que representam 2 metros de profundidade, recuperadas do acervo do Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR. A seleção e o processo de limpeza dos fragmentos de basalto foram feitos conforme o método aplicado por Peate (1989) (Figura 22). Essas amostras foram escolhidas de modo a representar a tipologia geoquímica das lavas (Quadro 7). Os apêndices I e II mostram, respectivamente, a seção NE-SW e a seção NW-SE com a localização das amostras recuperadas.



Figura 22 – Confeção de amostra composta.

Quadro 6 – Profundidades selecionadas para a preparação das amostras compostas recuperadas.

Nome do poço	Prof. (m)	Tipo (Licht e Lima 2014a)	Nome do poço	Prof. (m)	Tipo (Licht e Lima 2014a)
LAR	150 a 160	T1CN	BOURBON	174 a 186	Tipo 3
	320 a 330	T1CN		318 a 322	Tipo 4
	568 a 578	Tipo 2		512 a 524	T1S
	782 a 790	Tipo 3	CIAN	168 a 176	T1CN
	910 a 920	Tipo 4		416 a 422	T1CN
	1160 a 1170	T1S		876 a 884	Tipo 4
MANDI	16 a 26	T1CN	PATO BRANCO	16 a 24	Tipo 4
	210 a 218	T1CN		128 a 136	Tipo 4
	626 a 632	Tipo 4		242 a 250	Tipo 4
	686 a 694	Tipo 3		290 a 298	T1S
	1032 a 1038	T1S		362 a 370	T1S
P-03 BAND	120 a 128	Tipo 4		428 a 436	T1S
	376 a 386	Tipo 4		556 a 564	T1S
COPACOL	86 a 94	T1CN		678 a 686	T1S
	318 a 328	T1CN		734 a 742	T1S
	640 a 650	Tipo 2		774 a 784	T1S
	992 a 1002	T1CN		784 a 790	Tipo 4
	1182 a 1188	Tipo 4		790 a 798	Tipo 4
	1426 a 1432	T1S		846 a 854	T1S
P-2 LOND	12 a 22	T1CN		952 a 960	T1S
	104 a 110	T1CN			
	522 a 530	Tipo 3			
	622 a 632	Tipo 4			

NOTA: Tipos (Licht e Lima 2014a): Tipo 1 Centro-Norte (T1CN), Tipo 1 Sul (T1S) – LSi-LZr-LTi-LP; Tipo 2 – LSi-LZr-LTi-HP; Tipo 3 – LSi-LZr-HTi-LP; Tipo 4 – LSi-LZr-HTi-HP.

5.3.2 Análise por fluorescência de raios X

As amostras foram enviadas ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) na UFPR para a determinação da perda ao fogo (PF), dos óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$, CaO , MgO , K_2O , Na_2O , TiO_2 , MnO e P_2O_5) por meio da análise de pérolas fundidas. Os procedimentos adotados durante esta etapa estão detalhadamente descritos no Apêndice III e os resultados analíticos estão mostrados no Apêndice IV. O Apêndice V mostra os resultados analíticos da análise por FRX no ACME referente às mesmas profundidades das 43 amostras recuperadas.

5.3.3 Correlação estatística entre os bancos de dados geoquímicos

Para o tratamento estatístico dos dados geoquímicos provenientes dos laboratórios ACME e LAMIR, foram aplicadas técnicas que visaram estabelecer a existência do nível de correlação entre os resultados analíticos desses bancos de dados, com o intuito de validar a base de dados desenvolvida pelo Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR.

Buscou-se primeiramente calcular para ambos os bancos de dados geoquímicos os estimadores estatísticos convencionais (valor mínimo, valor máximo, média e desvio padrão) e os estimadores estatísticos robustos (mediana e 1º e 3º quartis). A principal diferença entre eles é que os estimadores robustos não são afetados por valores anômalos (*outliers*), diferentemente dos estimadores convencionais. Esses estimadores foram calculados no *software* Microsoft Excel 2010 e estão apresentados em uma tabela comparativa no Item 7.1 (Comparações entre os bancos de dados geoquímicos).

Em seguida, foram construídos histogramas, gráficos *boxplot* e gráficos de correlação para cada variável analítica de ambos os bancos de dados no *software* Statistica 8.0, com o objetivo de comparar as variações dos teores.

Por fim, foi também calculado o coeficiente de correlação de Pearson (r) para cada variável das duas bases de dados. O grau de significância desse índice foi testado com os valores da distribuição t de Student.

5.4 INTERPRETAÇÃO LITOGEOQUÍMICA

Somente os poços da seção NE-SW foram considerados para esta etapa, pois as amostras referentes ao poço de Pato Branco contam somente com dados de FRX. Sendo assim, dentre as 876 amostras restantes, somente as de rochas vulcânicas foram consideradas para esta etapa. Para melhorar a qualidade dos resultados, foram consideradas apenas aquelas com PF menor que 2,5%, totalizando 604 amostras. Assim, o número de amostras para cada tipo geoquímico ficou: Tipo 1 Sul – 36 amostras; Tipo 1 Centro-Norte – 191 amostras; Tipo 2 – 7 amostras; Tipo 3 (intercalado com Tipo 1 Centro-Norte) – 11 amostras; Tipo 3 (intercalado com Tipo 4) – 56 amostras; Tipo 4 – 303 amostras. O teor de óxidos de todas as amostras foi recalculado em base anidra e normalizado para 100%.

Devido à grande quantidade de amostras, a Norma CIPW foi calculada somente para um grupo selecionado de amostras do poço Copacol, já que ele contém uma boa variedade dos tipos geoquímicos identificados na seção. As 50 amostras selecionadas distam aproximadamente 30 metros uma da outra. Para esta etapa, os valores de Fe_2O_3 e FeO foram estimados para cada tipo de rocha com base nas razões de oxidação propostas por Middlemost (1989).

O tratamento dos dados litogeoquímicos foi feito nos *softwares* GCDKit 3.0 e Igpet para a confecção dos: **(1)** diagramas discriminantes TAS (Le Maître 1989) e $R_1 \times R_2$ (De La Roche *et al.* 1980), **(2)** diagramas de variação para os óxidos e para os elementos traço e ultra-traço, e **(3)** *spidergrams*.

Matrizes de correlação foram confeccionadas para cada um dos três tipos geoquímicos principais encontrados na área de estudo (Tipo 1 Sul, Tipo 1 Centro-Norte e Tipo 4) com o intuito de mostrar as relações presentes entre as variáveis analíticas do banco de dados geoquímicos da MINEROPAR.

6 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

6.1 TÉCNICAS ESTATÍSTICAS

6.1.1 Índice de correlação de Pearson (r)

Esse índice, desenvolvido por Pearson (1895), é a medida do grau de dependência entre duas variáveis quaisquer (x e y). Ele varia entre -1 a $+1$, sendo que quanto mais próximo de -1 ou $+1$, melhor será a correlação entre as amostras. Uma correlação positiva significa que valores altos de x correspondem a altos valores de y e que baixos valores de x correspondem a baixos valores de y (figuras 23A e 23B). Uma correlação negativa significa que altos valores de x estão associados a baixos valores de y e vice-versa (figuras 23C e 23D). Quando r é próximo ou igual a 0 , existe pouca ou nenhuma correlação entre as variáveis, respectivamente (Figura 23E).

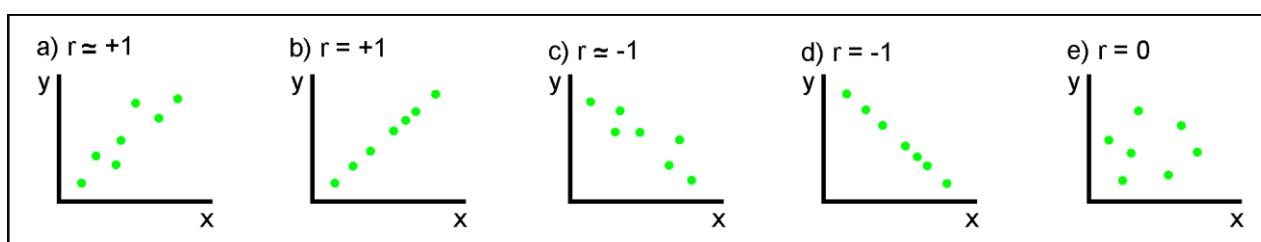


Figura 23 – Possíveis casos de correlação linear.

O coeficiente de correlação para amostras estatísticas é calculado segundo a seguinte fórmula:

$$r = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{(n - 1) S_x S_y}$$

Onde:

x_1, x_2, \dots, x_n e y_1, y_2, \dots, y_n – Valores medidos de ambas as variáveis;

$i = 1, 2, \dots, n$;

\bar{x} e \bar{y} – Médias aritméticas de ambas as variáveis;

n – Número de pares observados;

S_x, S_y – Desvios padrão das variáveis.

6.1.2. Teste da significância do coeficiente de correlação (t)

Embora o coeficiente de correlação quantifique a força da relação entre duas variáveis, ele é extremamente sensível à quantidade de pares observados (n), ou seja, quanto menor for o valor de n , maior será o grau de incerteza do coeficiente de correlação. Sendo assim, a significância do coeficiente de correlação precisa ser avaliada. Para isso, deve-se primeiramente realizar o seguinte teste de hipóteses:

$$H_0: \rho = 0$$

$$H_1: \rho \neq 0$$

Onde:

ρ – coeficiente de correlação populacional;

$\rho = 0$ – Hipótese nula;

$\rho \neq 0$ – Hipótese alternativa.

Desse modo, se a hipótese nula for verdadeira, não existirá correlação significativa entre as variáveis, ao passo que a hipótese alternativa presume que a correlação entre as variáveis seja significativa. Caso a hipótese nula seja rejeitada, há fortes indícios para apoiar a existência da correlação entre as variáveis.

A estatística de teste (t) para uma correlação linear é calculada segundo a seguinte fórmula:

$$t = r \sqrt{\frac{n - 2}{1 - r^2}}$$

Onde:

r – Coeficiente de correlação de Pearson

$n - 2$ – Graus de liberdade

Caso t seja maior que o valor crítico de t (t_{CRIT}) a um determinado nível de significância α da tabela t de Student, rejeita-se a hipótese nula. Desse modo, pode-se concluir que existe uma correlação significativa entre as variáveis.

Para simplificar as análises estatísticas, pode-se calcular o coeficiente de correlação crítico (r_{CRIT}) a partir do valor t a um determinado nível de significância α e compará-lo diretamente com o coeficiente de correlação. A fórmula utilizada é a seguinte:

$$r_{\text{CRIT}\alpha} = \frac{t}{\sqrt{t^2 + (n - 2)}}$$

Onde:

$r_{\text{CRIT}\alpha}$ – Coeficiente de correlação crítico ao nível de significância α

Desse modo, caso $-r_{\text{CRIT}} > r > +r_{\text{CRIT}}$, pode-se dizer que a correlação entre as variáveis não é significativa.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 COMPARAÇÕES ENTRE OS BANCOS DE DADOS GEOQUÍMICOS

A fim de avaliar a base de dados produzida pelo Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR, serão apresentados e discutidos aqui os resultados obtidos a partir do cálculo dos estimadores estatísticos para as dez variáveis analíticas estudadas, representadas na Tabela 2 (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , TiO_2 , MnO e P_2O_5) e dos histogramas, gráficos *boxplot* e diagramas de correlação.

Tabela 2 – Comparação entre os estimadores estatísticos calculados para as análises químicas dos laboratórios ACME (A) e LAMIR (L).

N	Mín.		1° quartil		Mediana		Média		3° quartil		Máx.		DP	
	A	L	A	L	A	L	A	L	A	L	A	L	A	L
SiO_2	46,48	49,48	50,12	50,26	50,78	50,87	51,08	51,16	52,09	51,96	54,59	53,53	1,58	1,09
Al_2O_3	10,93	12,50	12,55	12,90	12,79	13,19	12,98	13,32	13,46	13,69	14,69	14,92	0,77	0,54
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{t})}$	10,96	10,85	13,90	13,74	14,89	14,75	14,99	14,51	15,86	15,36	22,38	16,45	1,91	1,17
CaO	6,87	7,36	7,83	7,96	8,41	8,79	8,69	8,85	9,32	9,21	11,51	11,34	1,11	0,99
MgO	3,64	3,74	4,21	4,30	4,57	4,65	4,81	4,93	5,15	5,27	7,09	7,24	0,85	0,88
K_2O	0,22	0,19	1,03	1,04	1,29	1,24	1,29	1,26	1,60	1,56	1,93	1,94	0,40	0,37
Na_2O	1,72	2,23	2,51	2,59	2,82	2,82	2,83	2,80	3,09	3,00	4,04	3,49	0,48	0,29
TiO_2	1,07	1,15	1,80	1,84	2,95	2,64	2,74	2,61	3,53	3,40	4,91	3,96	0,96	0,87
MnO	0,18	0,16	0,21	0,19	0,22	0,20	0,22	0,20	0,23	0,22	0,30	0,23	0,02	0,02
P_2O_5	0,01	0,12	0,22	0,23	0,29	0,33	0,35	0,36	0,48	0,49	0,77	0,74	0,17	0,16

NOTA: Óxidos recalculados para base anidra.

7.1.1 Avaliação dos gráficos

7.1.1.1 SiO₂

As concentrações de SiO₂ da análise do laboratório ACME exibem maiores frequências no intervalo de 49,88% a 50,90%, enquanto que para a análise do LAMIR, no intervalo de 50,22% a 50,56% (Figura 24). No tocante aos estimadores estatísticos calculados, todos eles, exceto o 3º quartil, o valor máximo e o desvio padrão, são maiores para as análises no LAMIR. Pode-se perceber no gráfico de correlação que existem amostras com boa correlação e algumas com baixa correlação, com teores mais baixos para as análises no LAMIR e mais altos no ACME e vice-versa (Figura 25).

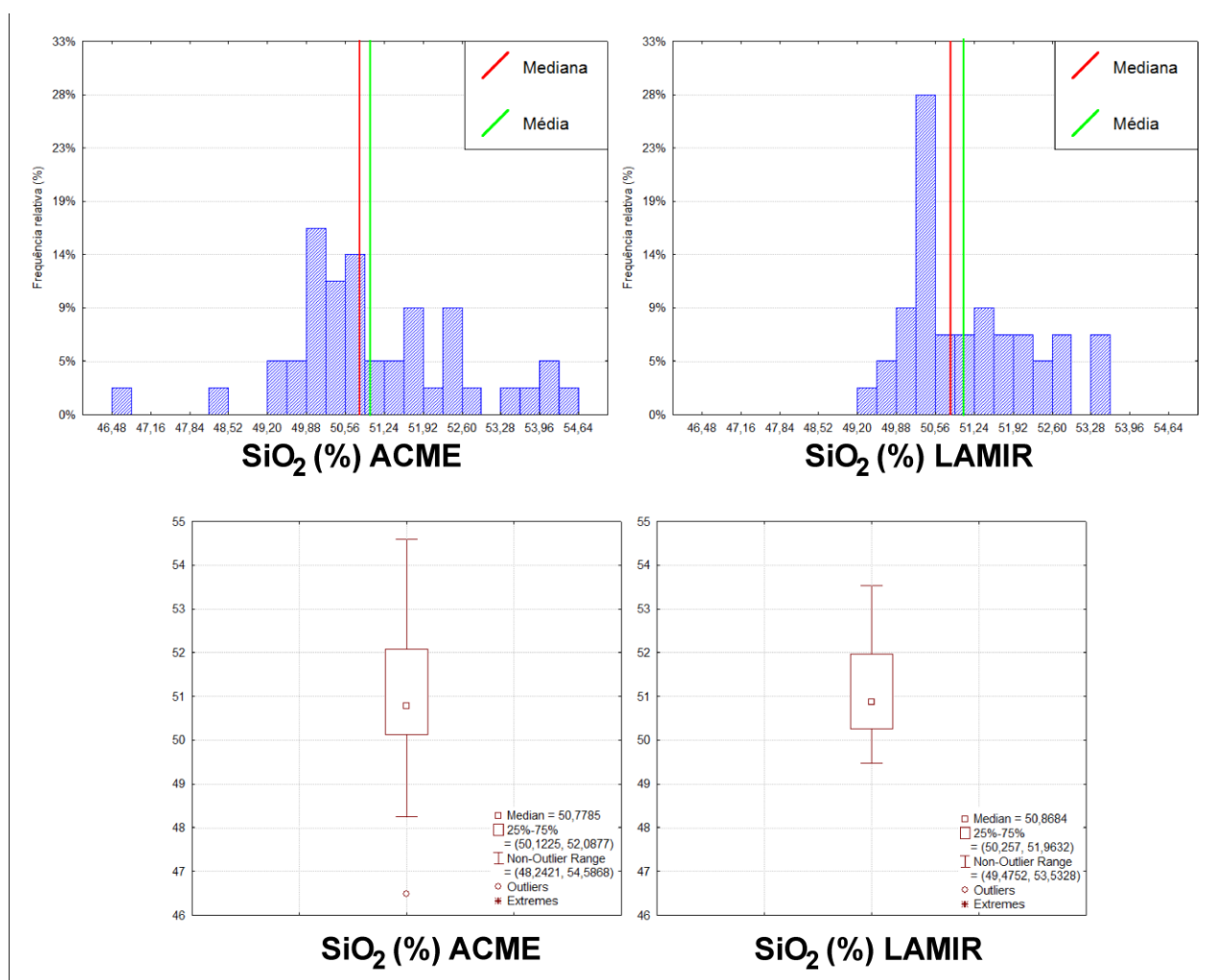


Figura 24 – Histogramas de frequência relativa e *boxplots* para SiO₂.

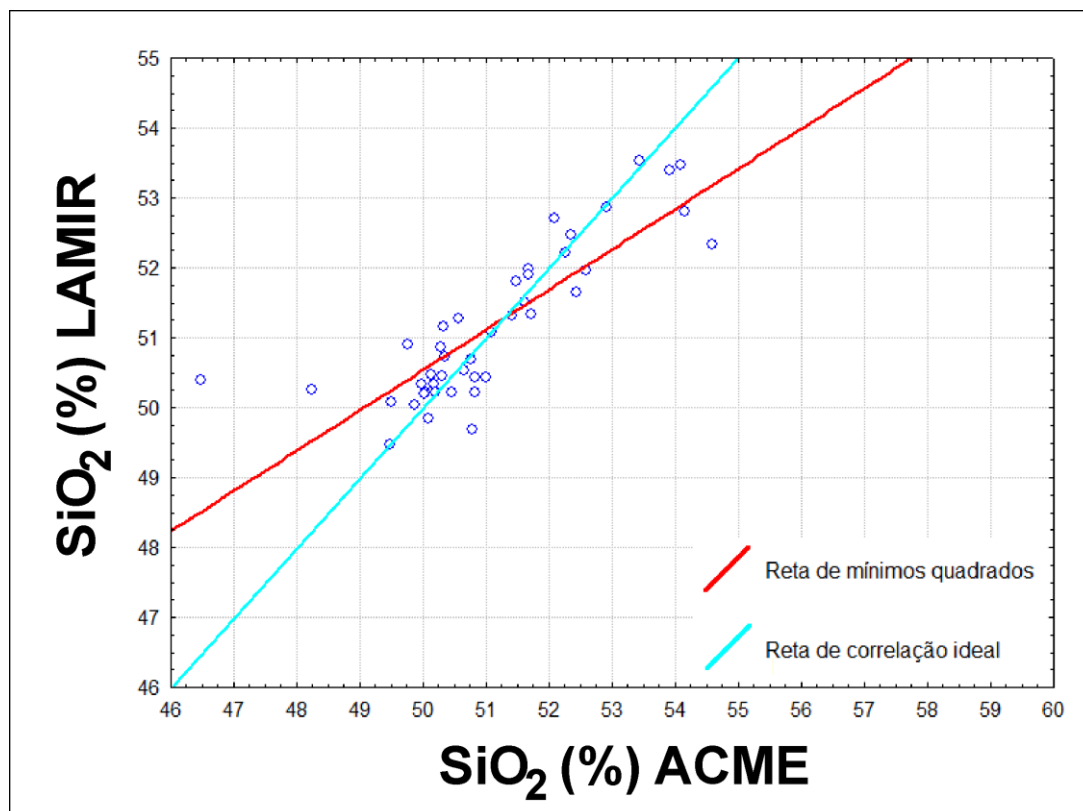


Figura 25 – Gráfico de correlação para SiO_2 entre as análises do ACME e as do LAMIR. A reta de correlação ideal corresponde a uma reta onde $r = +1$.

7.1.1.2 Al_2O_3

Pode-se perceber nos histogramas a presença de pelo menos duas subpopulações principais (Figura 26). Isso pode ser observado com maior clareza no gráfico referente à análise do LAMIR, onde há dois picos principais definidos pelos intervalos de 12,80% a 13,14% e de 13,48% a 13,82%. A respeito dos estimadores estatísticos, todos eles, exceto o desvio padrão, são maiores para as análises no LAMIR. Fica evidente no gráfico de correlação que existem relativamente poucas amostras com boa correlação, sendo a maior parte definida por amostras com teores mais altos para as análises no LAMIR e mais baixos no ACME (Figura 27).

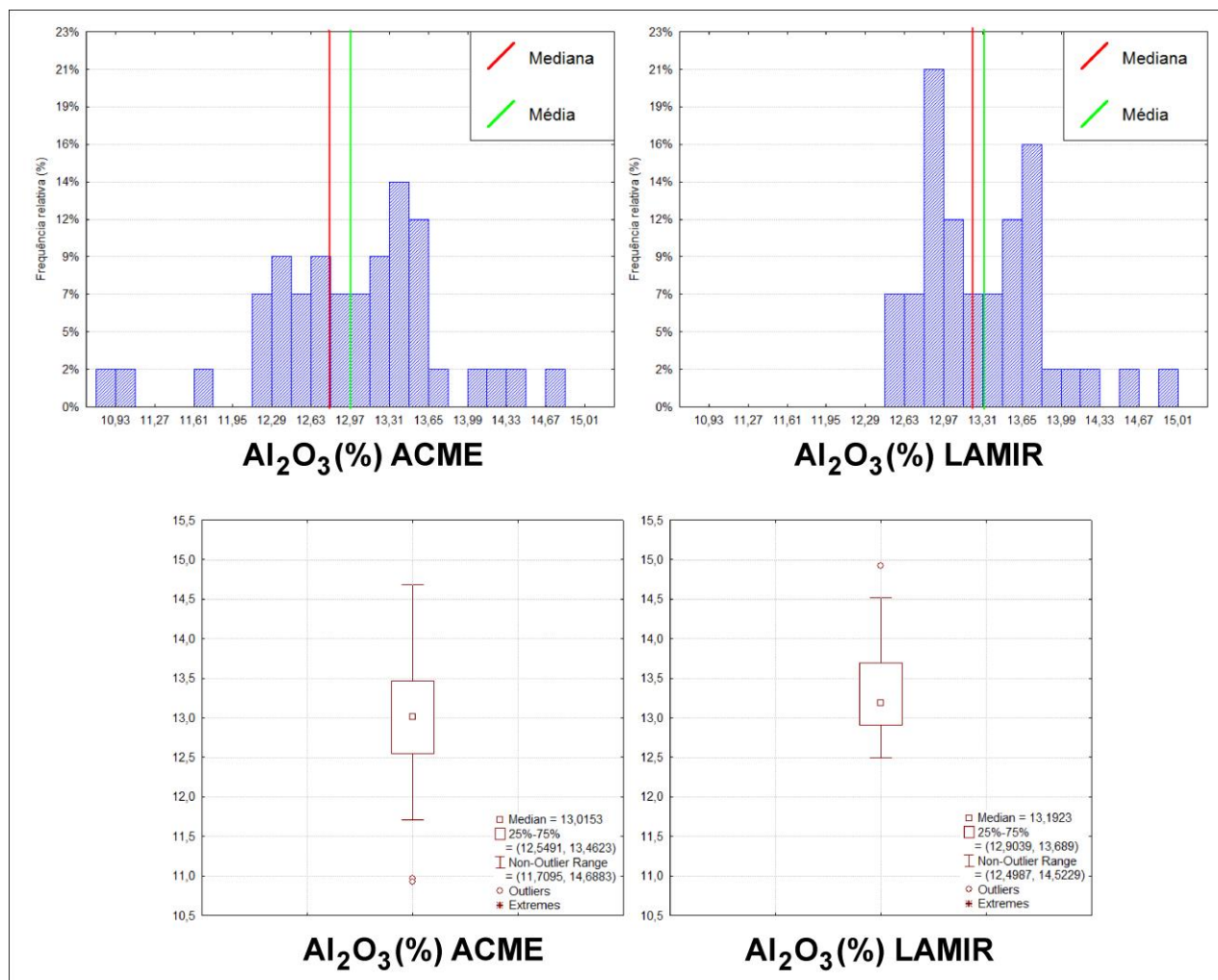


Figura 26 – Histogramas de frequência relativa e *boxplots* para Al_2O_3 .

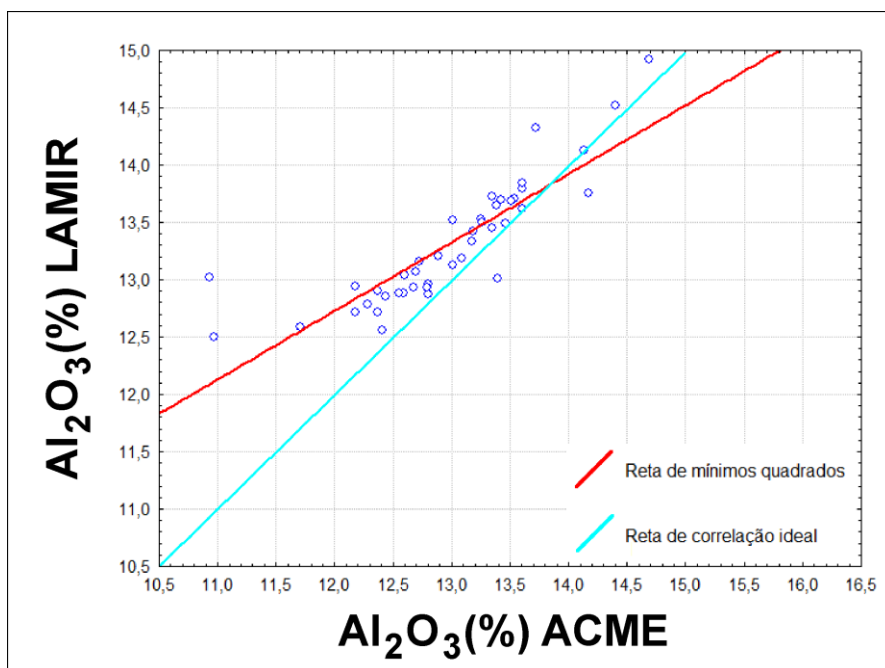


Figura 27 – Gráfico de correlação para Al_2O_3 entre as análises do ACME e as do LAMIR.

7.1.1.3 $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$

As concentrações de $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$ das análises no ACME têm maior frequência no intervalo de 14,85% a 15,25%, enquanto que para as amostras analisadas no LAMIR, no intervalo de 14,45% a 15,65% (Figura 28). Percebe-se também nos histogramas que para as análises no LAMIR os picos de frequência são maiores, enquanto que para a análise do ACME, eles estão melhor distribuídos. Os estimadores estatísticos calculados são maiores para as análises no ACME. Nota-se que no gráfico de correlação existem amostras com boa correlação e algumas com baixa correlação, por vezes com teores mais baixos para as análises no LAMIR e mais altos no ACME e vice-versa (Figura 29).

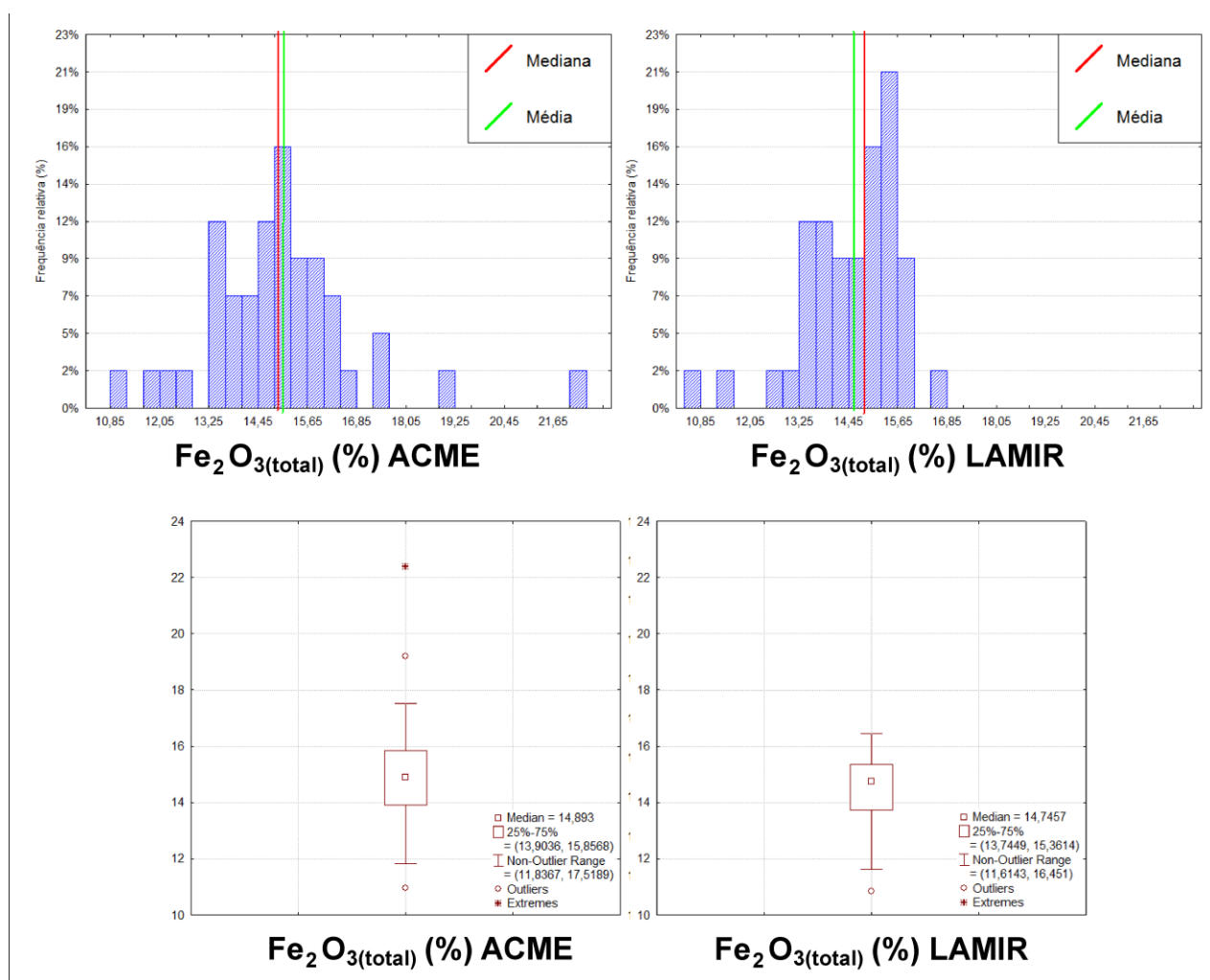


Figura 28 – Histogramas de frequência relativa e *boxplots* para $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$.

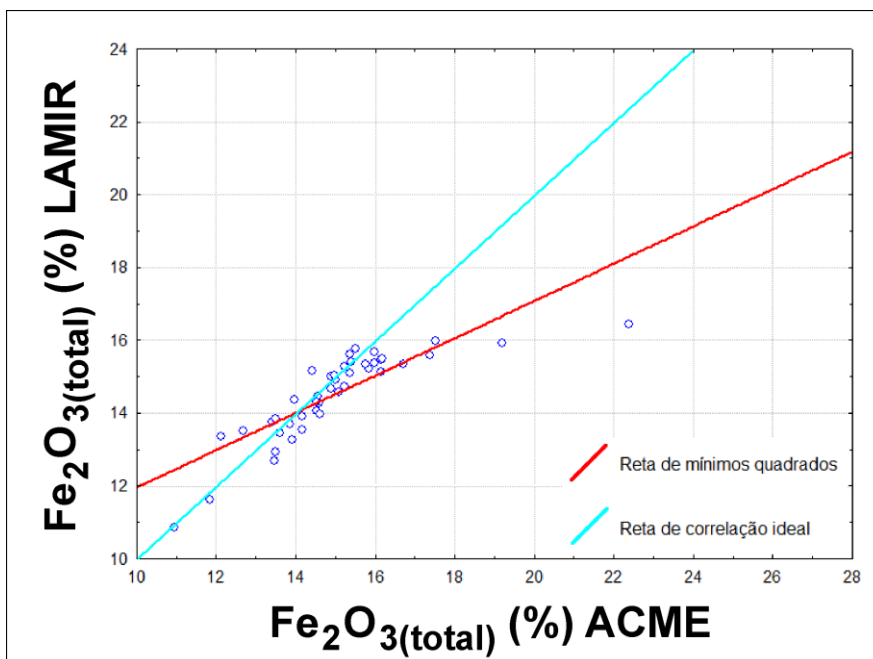


Figura 29 – Gráfico de correlação para $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$ entre as análises do ACME e as do LAMIR.

7.1.1.4 CaO

Os teores referentes à análise de CaO em ambos os laboratórios possuem maior frequência no intervalo de 7,65% a 7,91% (Figura 30). Percebe-se também que há, no mínimo, duas subpopulações nesse conjunto de amostras, observado com maior clareza no gráfico das análises do LAMIR. A respeito dos estimadores estatísticos, todos eles, exceto 3º quartil, o valor máximo e o desvio padrão, são maiores para as análises no LAMIR. Nota-se que no gráfico de correlação, a partir da proximidade entre a reta de mínimos quadrados e a reta de correlação ideal, que há boa correlação entre as amostras (Figura 31). A reta de mínimos quadrados é levemente deslocada devido à existência de um grupo de amostras com teores mais elevados para as análises no LAMIR e mais baixos para o ACME.

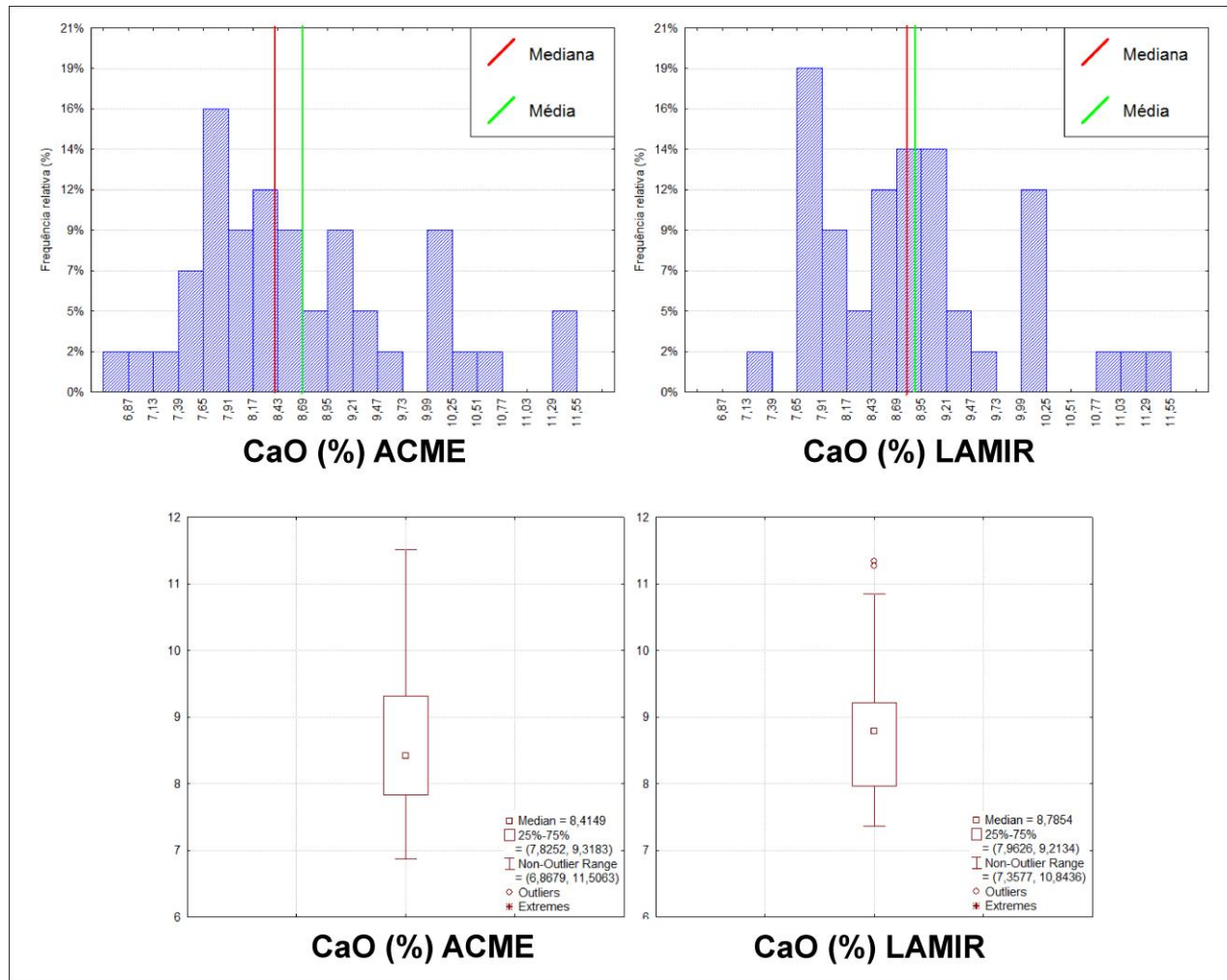


Figura 30 – Histogramas de frequência relativa e *boxplots* para CaO.

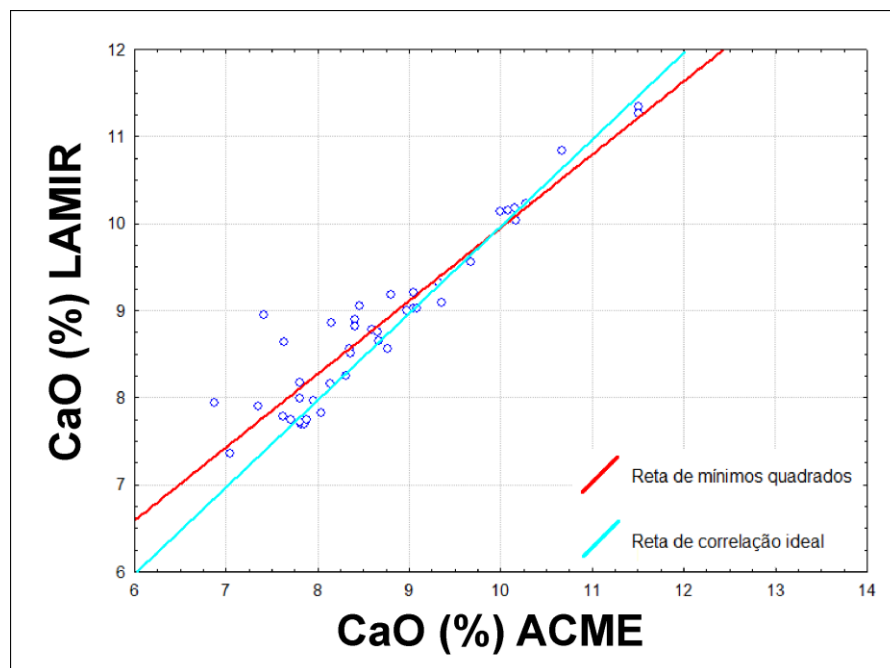


Figura 31 – Gráfico de correlação para CaO entre as análises do ACME e as do LAMIR.

7.1.1.5 MgO

As concentrações dos teores de MgO apresentam, para ambos os laboratórios, maiores frequências no intervalo de 4,52% a 4,74% (Figura 32). Já os estimadores estatísticos calculados são todos maiores para as análises no LAMIR. Observando o gráfico de correlação, percebe-se a partir da proximidade entre a reta de mínimos quadrados e a reta de correlação ideal, que há boa correlação entre as amostras (Figura 33).

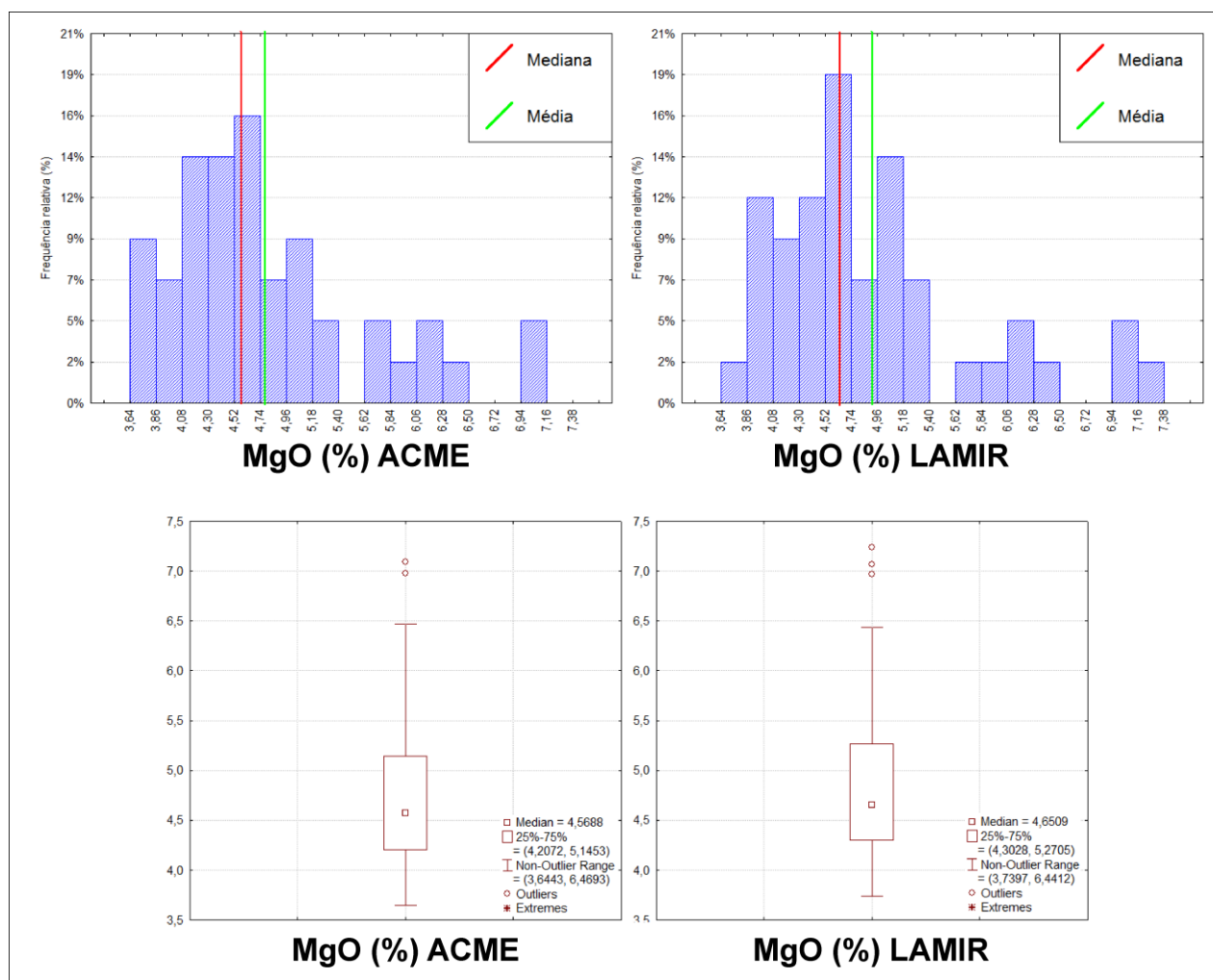


Figura 32 – Histogramas de frequência relativa e *boxplots* para MgO.

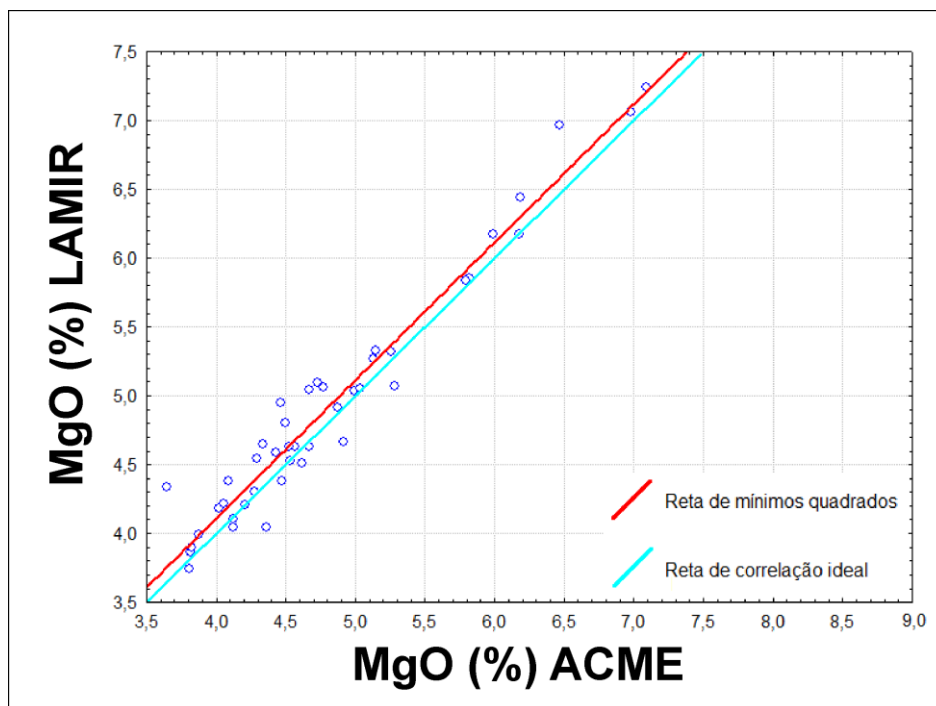


Figura 33 – Gráfico de correlação para MgO entre as análises do ACME e as do LAMIR.

7.1.1.6 K₂O

Nota-se nos histogramas de ambos os laboratórios que há, pelo menos, duas subpopulações presentes, definidos para o ACME nos intervalos de 0,99% a 1,19% e 1,49% a 1,69% e para o LAMIR nos intervalos de 0,89% a 1,19% e 1,29% a 1,59% (Figura 34). A respeito dos estimadores estatísticos calculados, todos eles, exceto o 1º quartil e o valor máximo, são maiores para as análises no ACME. Pode-se perceber no gráfico de correlação que a presença de algumas amostras com baixa correlação desloca a reta de mínimos quadrados (Figura 35).

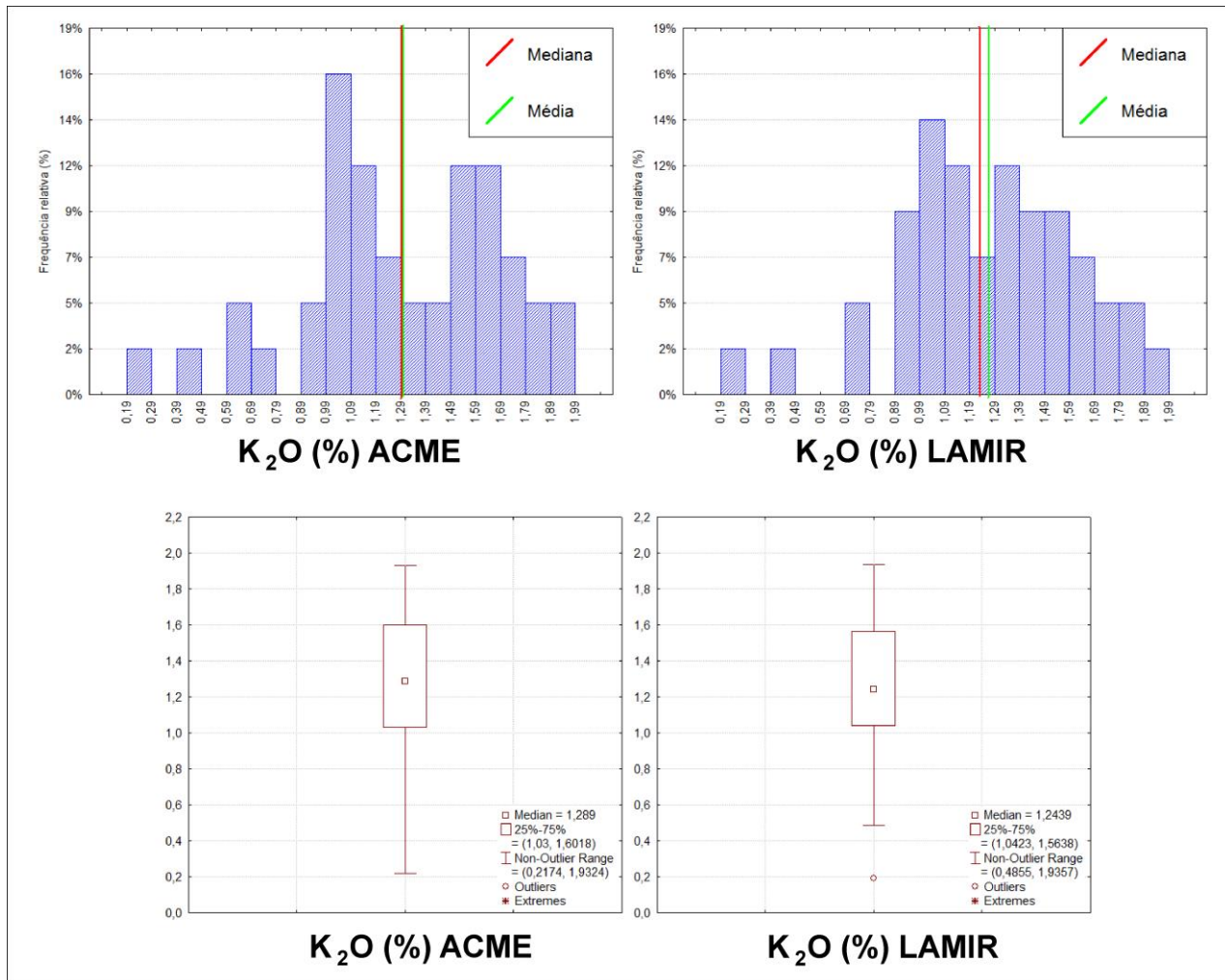


Figura 34 – Histogramas de frequência relativa e *boxplots* para K₂O.

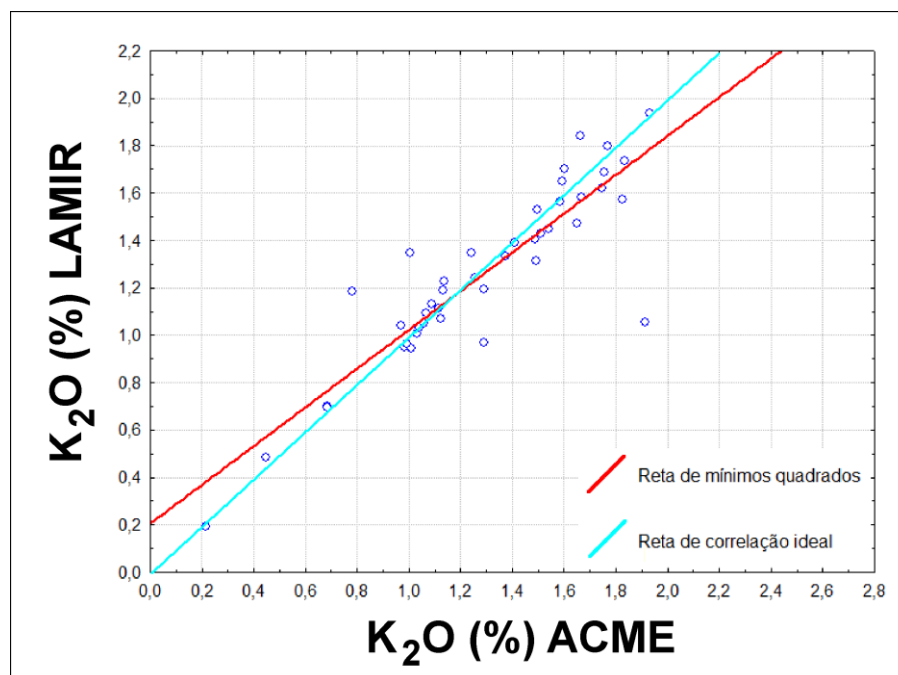


Figura 35 – Gráfico de correlação para K₂O entre as análises do ACME e as do LAMIR.

7.1.1.7 Na₂O

Para as análises de ambos os laboratórios, nota-se que há, pelo menos, duas subpopulações presentes, evidenciadas com maior clareza no gráfico referente à análise do ACME, representadas pelos intervalos de maior frequência de 2,42% a 2,62% e de 2,72% a 3,12% (Figura 36). No tocante aos estimadores estatísticos, todos eles, exceto o valor mínimo, o 1º quartil e a mediana, são maiores para as análises no ACME. Pode-se perceber no gráfico de correlação que existem amostras com boa correlação e amostras com baixa correlação, por vezes com teores mais baixos para as análises no LAMIR e mais altos no ACME e vice-versa (Figura 37).

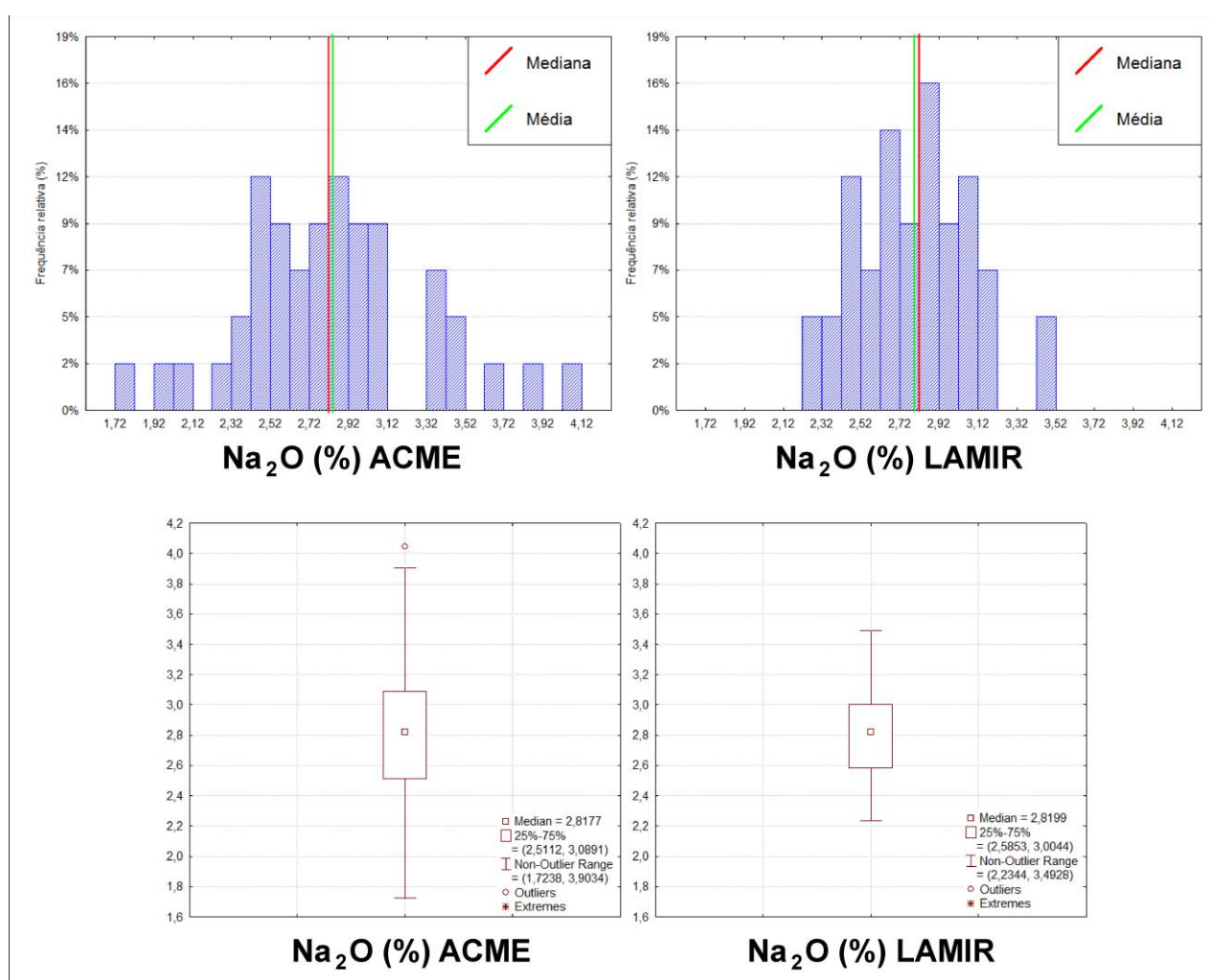


Figura 36 – Histogramas de frequência relativa e *boxplots* para Na₂O.

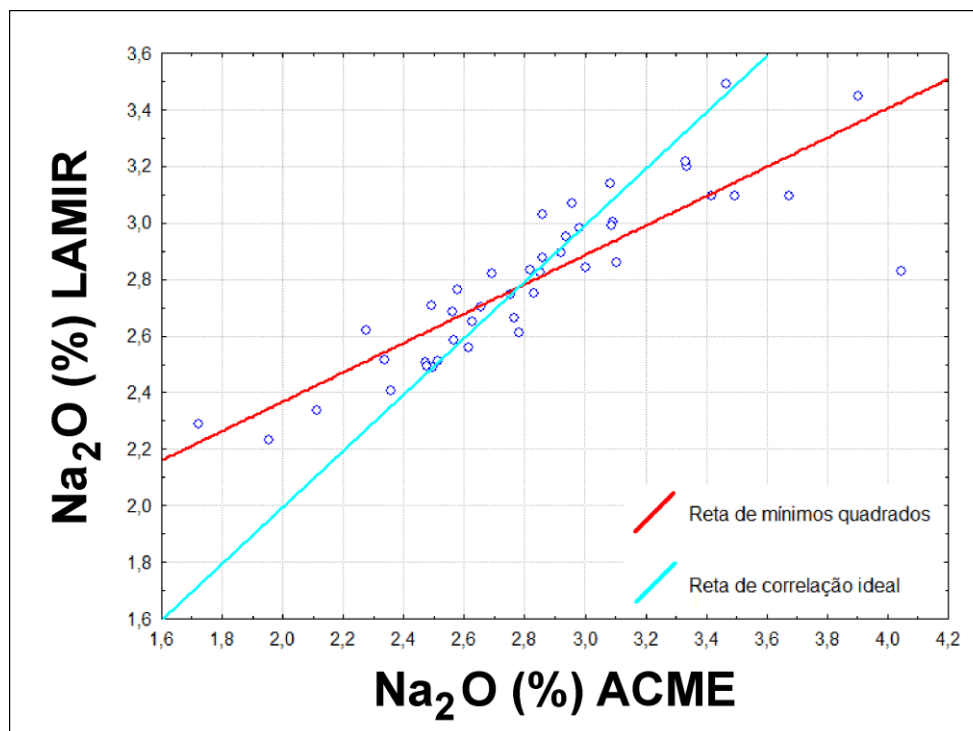


Figura 37 – Gráfico de correlação para Na_2O entre as análises do ACME e as do LAMIR.

7.1.1.8 TiO_2

Para as análises de ambos os laboratórios, nota-se que há, pelo menos, duas subpopulações presentes, evidenciado pelas análises do ACME pelos intervalos de 1,30% a 1,99% e de 3,14% a 4,06% e pelas análises do LAMIR pelos intervalos de 1,76% a 2,68% e de 3,14% a 3,83% (Figura 38). A respeito dos estimadores estatísticos, todos eles, exceto o valor mínimo e o 1º quartil, são maiores para as análises no ACME. Pode-se perceber no gráfico de correlação que, de um modo geral, existe uma boa correlação entre as amostras, existindo um grupo de amostras com teores mais elevados para as análises do ACME e mais baixos para as análises do LAMIR que desloca a reta de mínimos quadrados (Figura 39).

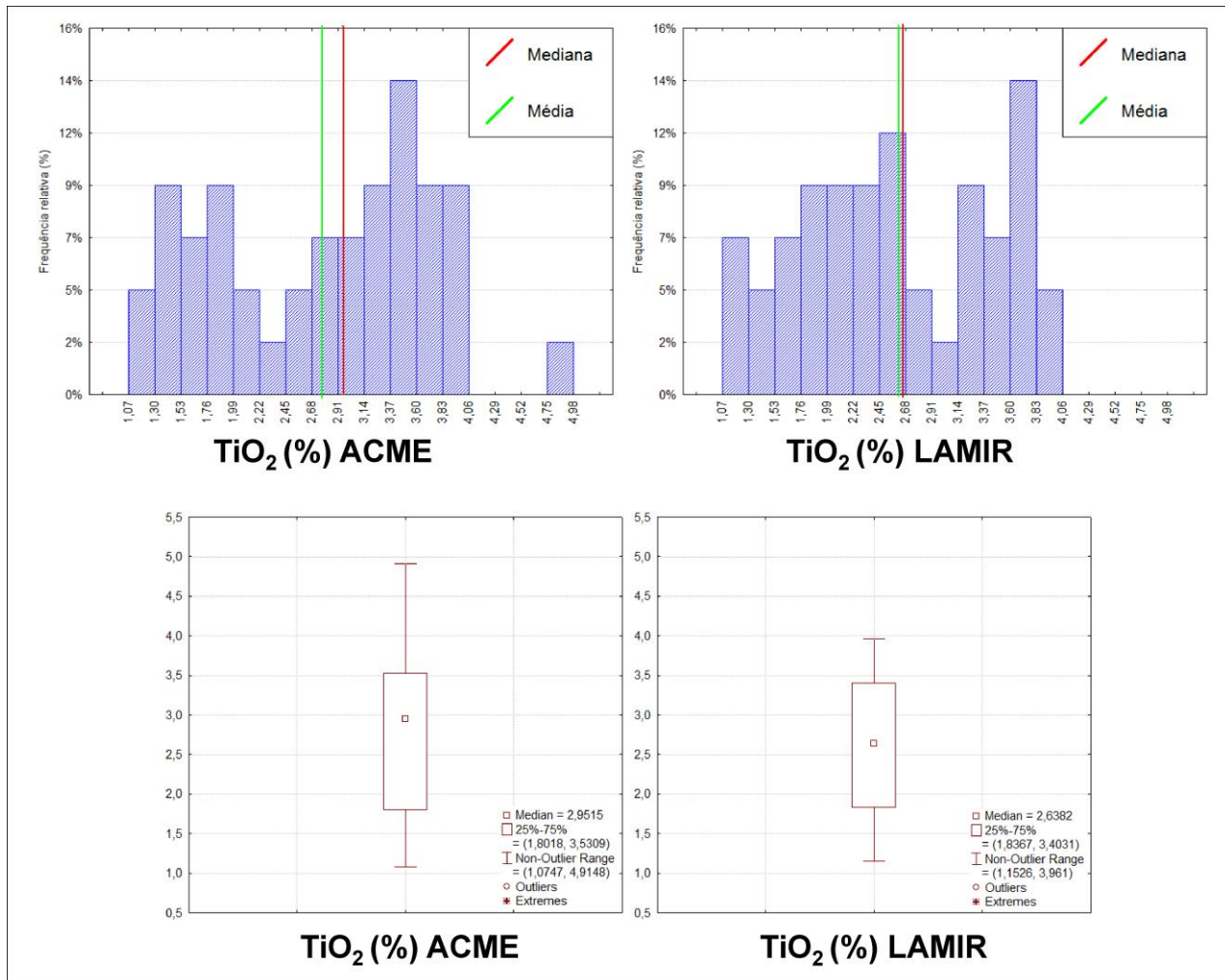


Figura 38 – Histogramas de frequência relativa e *boxplots* para TiO_2 .

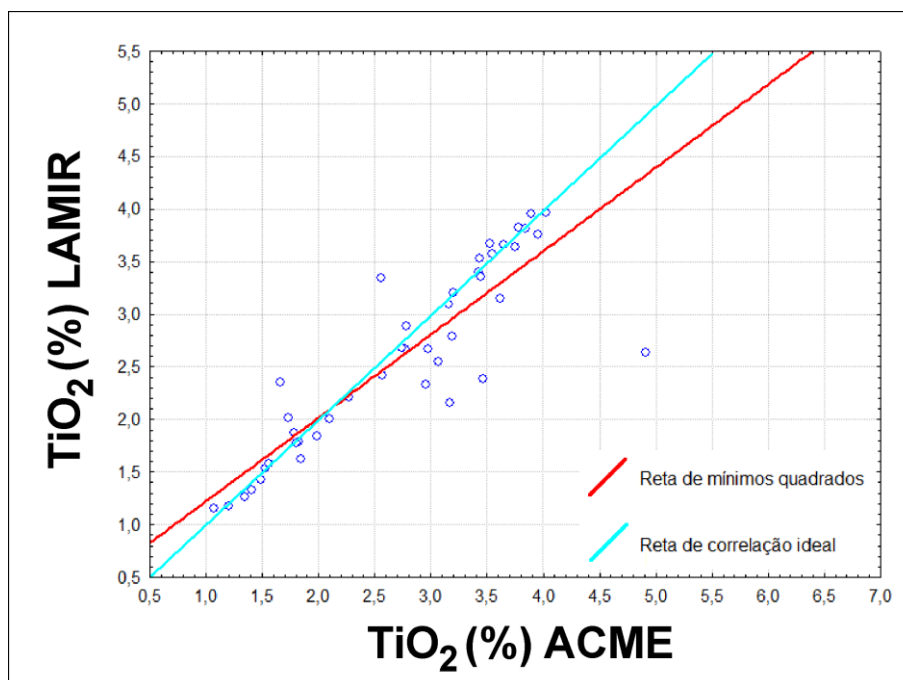


Figura 39 – Gráfico de correlação para TiO_2 entre as análises do ACME e as do LAMIR.

7.1.1.9 MnO

As concentrações relacionadas à análise de MnO no ACME apresentam maior frequência no intervalo de 0,21% a 0,23%, enquanto que para o LAMIR nos intervalos de 0,19% a 0,20% e de 0,21% a 0,22% (Figura 40). Os estimadores estatísticos calculados são maiores para as análises no ACME. Dentre as variáveis analisadas, o MnO é o que possui menor correlação entre ambos os bancos de dados (Figura 41).

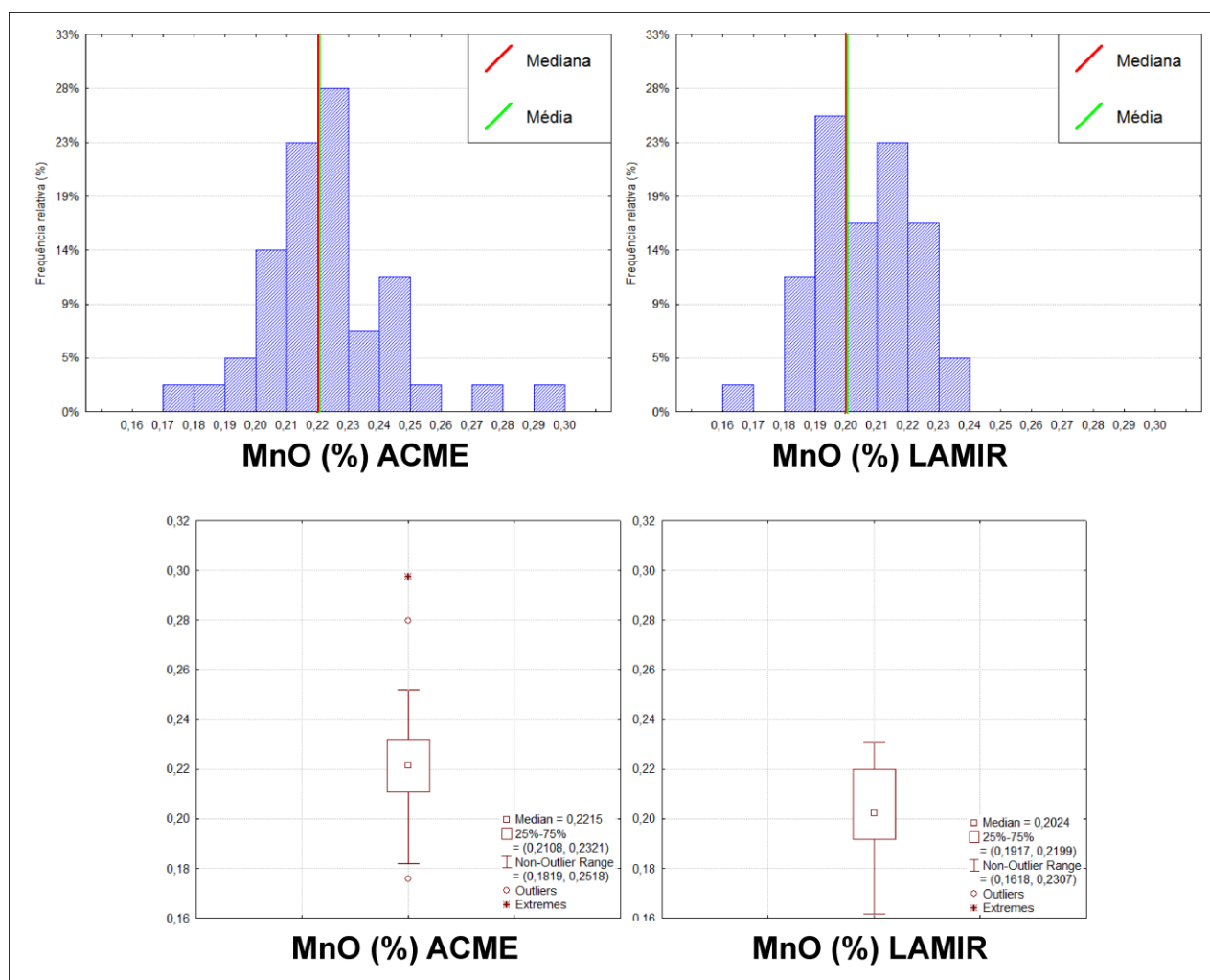


Figura 40 – Histogramas de frequência relativa e *boxplots* para MnO.

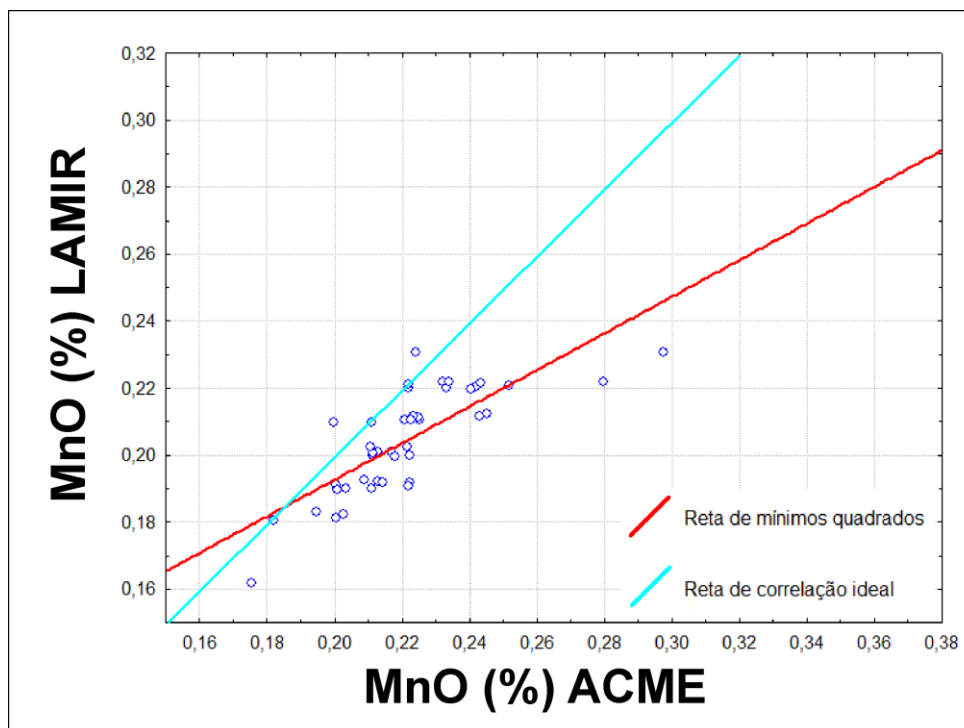


Figura 41 – Gráfico de correlação para MnO entre as análises do ACME e as do LAMIR.

7.1.1.10 P_2O_5

Os teores referentes às análises de P_2O_5 no ACME apresentam maior frequência no intervalo de 0,21% a 0,29%, enquanto que para as análises do LAMIR, no intervalo de 0,25% a 0,33% (Figura 42). A respeito dos estimadores estatísticos, todos eles, exceto o teor máximo e o desvio padrão, são maiores para as análises no LAMIR. Pode-se perceber no gráfico de correlação que há uma boa correlação entre as amostras (Figura 43). No entanto, a reta de mínimos quadrados está sutilmente deslocada, pois existem amostras com teores mais elevados para as análises do ACME e mais baixos para as análises do LAMIR e vice-versa.

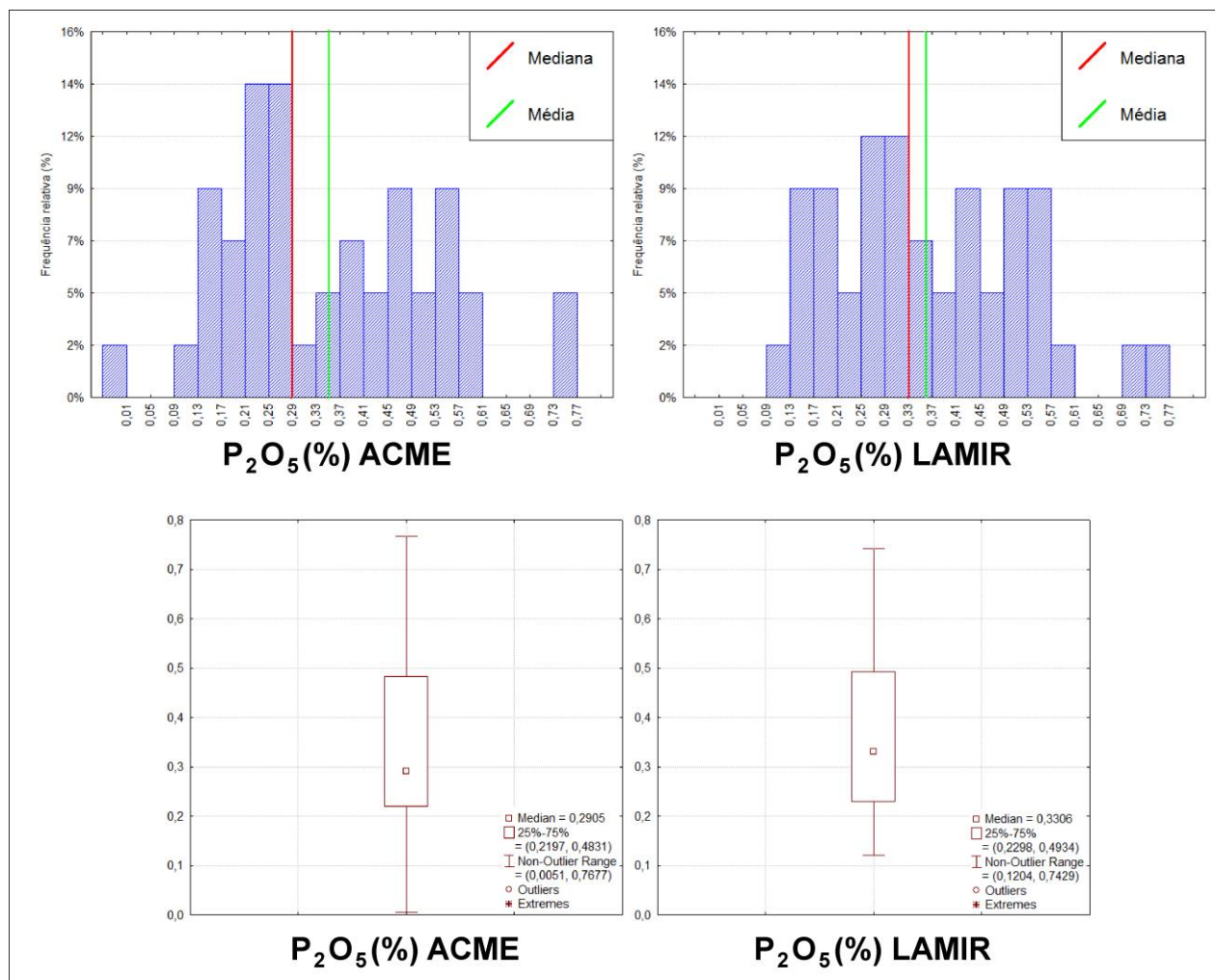


Figura 42 – Histogramas de frequência relativa e *boxplots* para P_2O_5 .

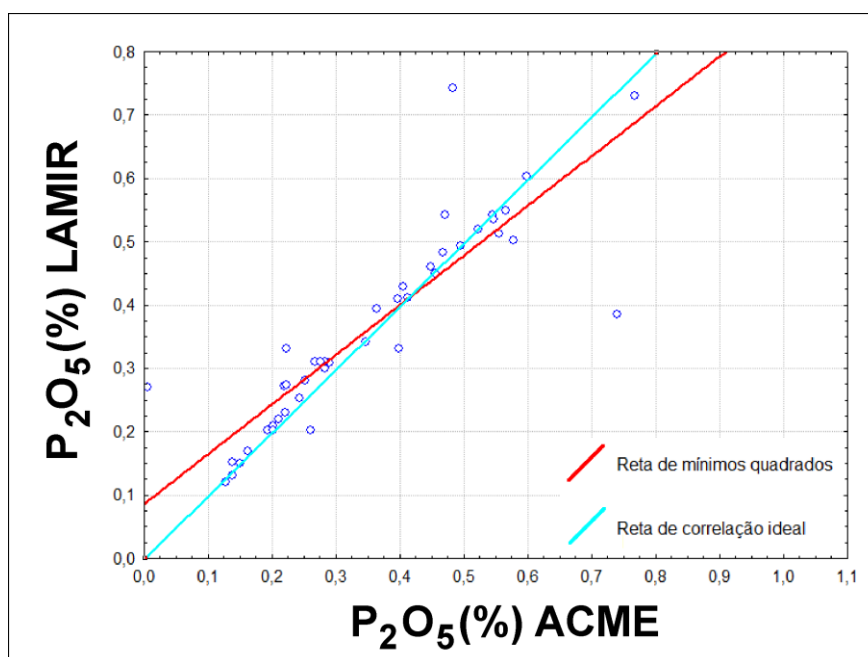


Figura 43 – Gráfico de correlação para P_2O_5 entre as análises do ACME e as do LAMIR.

7.1.2 Interpretação dos coeficientes de correlação

A partir do coeficiente de correlação de cada uma das 10 variáveis analíticas, pode-se constatar que existe correlação significativa entre as amostras de ambos os bancos de dados, visto que os valores obtidos para esse índice são bastante próximos a +1 e que também são maiores que o coeficiente de correlação crítico para um nível de significância de 99% e para 41 graus de liberdade (Tabela 3).

Tabela 3 – Síntese dos coeficientes de correlação (r) para cada variável analítica e comparação com os valores de r crítico (r_{CRIT}) para níveis de significância de 95% e 99%, calculados a partir do valor crítico de t (t_{CRIT}).

Variável	n	gl	r	t	$t_{\text{CRIT}95\%}$	$t_{\text{CRIT}99\%}$	$r_{\text{CRIT}95\%}$	$r_{\text{CRIT}99\%}$
SiO ₂	43	41	+0,834	9,666	2,020	2,701	0,301	0,389
Al ₂ O ₃	43	41	+0,862	10,898	2,020	2,701	0,301	0,389
Fe ₂ O _{3(total)}	43	41	+0,838	9,840	2,020	2,701	0,301	0,389
CaO	43	41	+0,942	18,021	2,020	2,701	0,301	0,389
MgO	43	41	+0,974	27,487	2,020	2,701	0,301	0,389
K ₂ O	43	41	+0,891	12,559	2,020	2,701	0,301	0,389
Na ₂ O	43	41	+0,855	10,545	2,020	2,701	0,301	0,389
TiO ₂	43	41	+0,874	11,513	2,020	2,701	0,301	0,389
MnO	43	41	+0,782	8,035	2,020	2,701	0,301	0,389
P ₂ O ₅	43	41	+0,872	11,407	2,020	2,701	0,301	0,389

NOTA: n – número de amostras; gl – graus de liberdade.

7.1.3 Efeitos sobre a classificação da tipologia geoquímica das lavas

Embora todas as variáveis analíticas apresentem valores significativos de correlação para as amostras analisadas em ambos os laboratórios, ocorrem algumas discrepâncias. Esses erros podem ter ocorrido durante os processos de amostragem ou preparação, visto que: **(1)** as amostras compostas analisadas pelo ACME e pelo LAMIR são diferentes, embora representem o mesmo nível de profundidade; **(2)** não houve seleção dos fragmentos para as análises no ACME, enquanto que para as análises no

LAMIR somente os fragmentos de lava maciça foram considerados; **(3)** os fragmentos de rocha não foram submetidos a processos de lavagem na primeira análise, enquanto que para as análises no LAMIR os fragmentos foram lavados com água deionizada em ultrassom.

Esses erros podem representar um problema no caso das variáveis utilizadas para discriminar a tipologia dos magmas proposta (SiO_2 , TiO_2 e P_2O_5). Embora alguns resultados tenham sido diferentes para o SiO_2 entre as análises dos dois laboratórios, isso não afetaria a classificação das amostras, visto que todas elas apresentam teores menores que 62,02%, valor utilizado para discriminar as rochas como de baixo ou alto Si (Licht e Lima 2014a).

Os diagramas de dispersão mostrados a seguir foram construídos de modo a comparar os teores de TiO_2 e P_2O_5 de cada uma das 43 amostras selecionadas referentes às análises de cada laboratório. Para o TiO_2 , nove das 43 amostras consideradas apresentariam mudanças na classificação dependendo do laboratório no qual foram analisadas. Sete dessas têm teor maior que 2,85% (valor utilizado para discriminar as rochas como baixo ou alto Ti, segundo Licht e Lima 2014a) para as análises do ACME e menor que 2,85% para as análises do LAMIR. Duas das 43 amostras possuem concentrações menores que 2,85% para as análises do ACME e maiores que 2,85% para as análises do LAMIR (Figura 44 e Tabela 4).

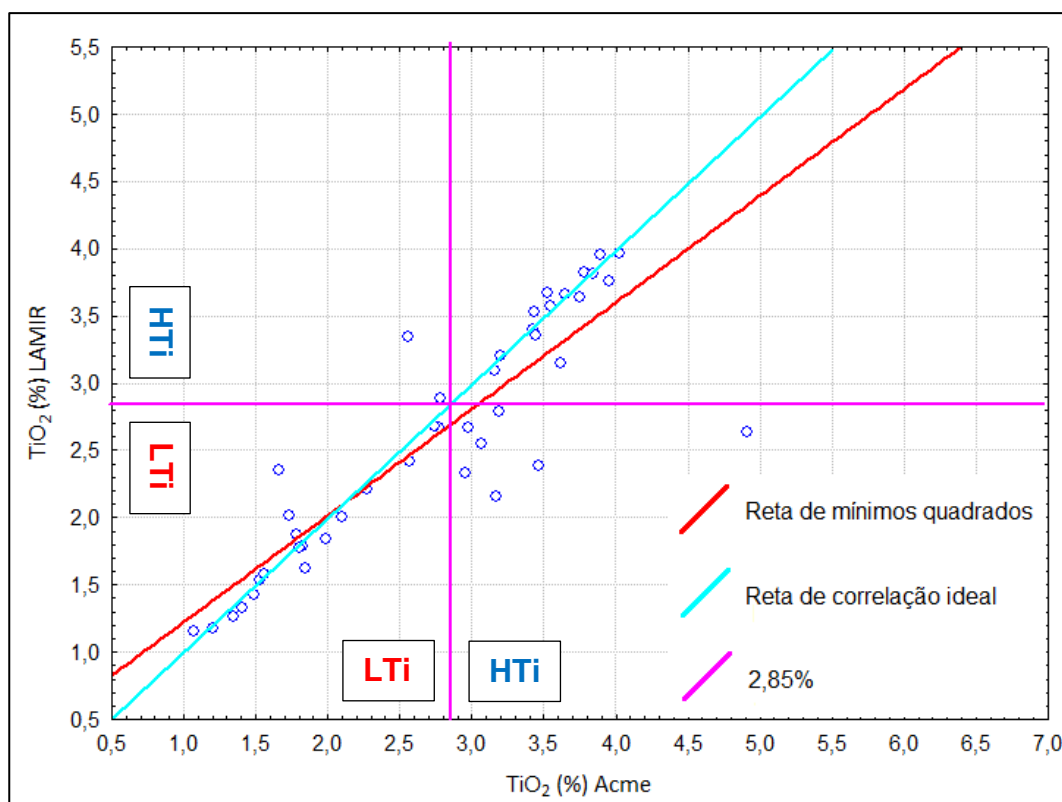


Figura 44 – Gráfico de correlação para TiO_2 entre as análises do ACME e as do LAMIR com o limite de alto e baixo Ti (HTi e LTi, respectivamente) proposto por Licht e Lima (2014a) projetado.

Tabela 4 – Síntese das amostras com variação da tipologia de acordo com a análise de TiO_2 em cada laboratório.

Relação	Amostra	TiO_2 (%) ACME	Tipo (ACME)	TiO_2 (%) LAMIR	Tipo (LAMIR)
TiO_2 ACME > TiO_2 LAMIR	LAR 150-160	3,07	3	2,54	1
	MANDI 16-26	4,91	3	2,64	1
	COPACOL 86-94	3,47	3	2,39	1
	COPACOL 992-1002	3,19	3	2,78	1
	P-2 LOND 12-22	2,95	3	2,33	1
	CIAN 168-176	2,97	3	2,67	1
	PATO BRANCO 774-784	3,17	4	2,16	1
TiO_2 ACME < TiO_2 LAMIR	CIAN 876-884	2,78	2	2,88	4
	PATO BRANCO 790-798	2,56	2	3,35	4

NOTA: Tipo 1: LSi-LZr-LTi-LP; Tipo 2: LSi-LZr-LTi-HP; Tipo 3: LSi-LZr-HTi-LP; Tipo 4: LSi-LZr-HTi-HP.

Já para o P_2O_5 , duas das 43 amostras apresentaram mudanças na classificação adotada de acordo com o laboratório no qual foram analisadas. Uma delas tem teores de P_2O_5 maiores que 0,413% (valor utilizado para discriminar as rochas como baixo ou alto P, segundo Licht e Lima 2014a) para as análises do ACME e menores que 0,413% para

as análises do LAMIR, enquanto a outra tem concentrações maiores que esse valor para as análises do ACME e menores para as análises do LAMIR (Figura 45 e Tabela 5).

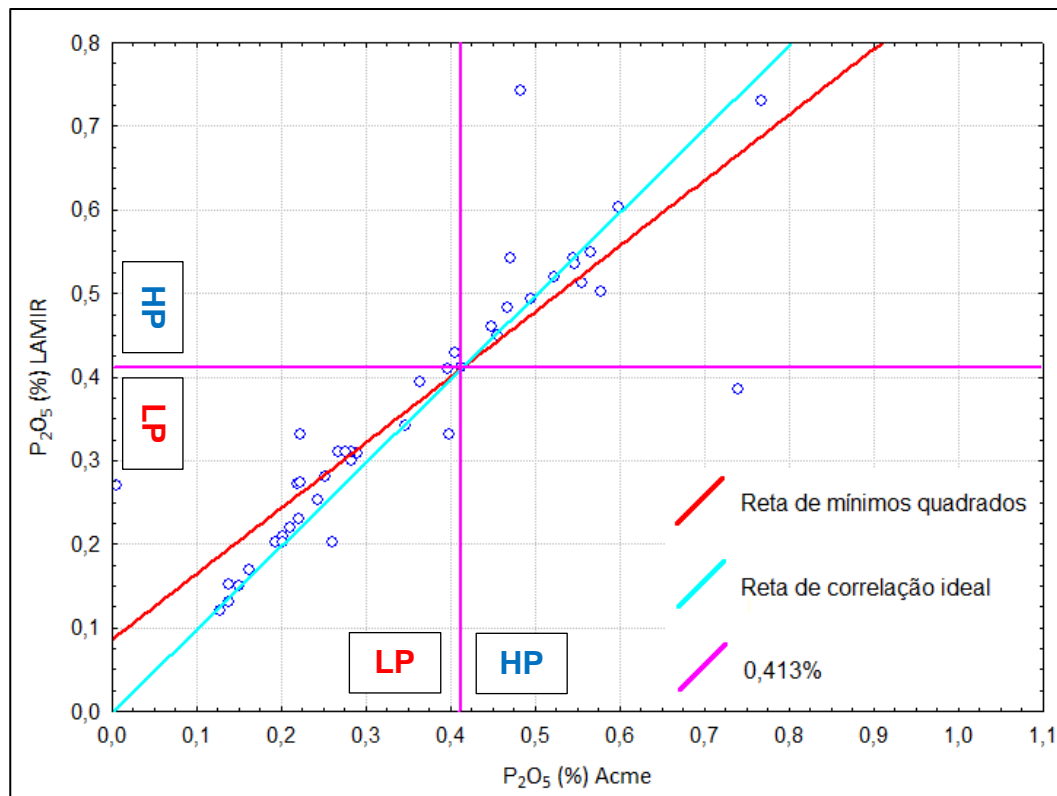


Figura 45 – Gráfico de correlação do P_2O_5 com o limite de alto e baixo P (HP e LP, respectivamente) proposto por Licht e Lima (2014a) projetado.

Tabela 5 – Síntese das amostras com variação da tipologia de acordo com a análise de P_2O_5 em cada laboratório.

Relação	Amostra	P_2O_5 (%) ACME	Tipo (ACME)	P_2O_5 (%) LAMIR	Tipo (LAMIR)
P_2O_5 ACME > P_2O_5 LAMIR	PATO BRANCO 774-784	0,74	4	0,38	1
P_2O_5 ACME < P_2O_5 LAMIR	P-03 BAND 120-128	0,41	3	0,43	4

NOTA: Tipo 1: LSi-LZr-LTi-LP; Tipo 3: LSi-LZr-HTi-LP; Tipo 4: LSi-LZr-HTi-HP.

Embora essas diferenças estejam presentes, considerou-se aqui que o seu impacto seria pequeno, pois não haveria mudanças drásticas na interpretação litogeoquímica. Pode-se concluir, com base no tratamento estatístico dos óxidos, que as análises em ambos os laboratórios são confiáveis.

7.2 APRESENTAÇÃO DO ARTIGO

Como parte da presente dissertação de mestrado, será apresentado a seguir o artigo intitulado “*Lithogeochemistry, high resolution chemostratigraphy and the evolution of the Paraná Igneous Province volcanism in the central portion of the State of Paraná, Southern Brazil*”, apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Geologia, no Programa de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

O artigo, a ser submetido ao *Brazilian Journal of Geology*, apresenta os resultados, interpretações e discussões referentes ao tratamento litogeoquímico do banco de dados desenvolvido pela MINEROPAR. Ressalta-se que, como o artigo ainda não foi submetido à revista, o mesmo pode sofrer futuras alterações.

Lithogeochemistry, high resolution chemostratigraphy and the evolution of the Paraná Igneous Province volcanism in the central portion of the State of Paraná, Southern Brazil

Litogeoquímica, quimioestratigrafia de alta resolução e a evolução do vulcanismo da Província Ígnea do Paraná na porção central do Estado do Paraná, Sul do Brasil

Allan Silva Gomes^{1*}, Otavio Augusto Boni Licht^{1,2}, Eleonora Maria Gouvêa Vasconcellos^{1,3}

¹Programa de Pós-Graduação em Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná – UFPR

²Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR

³Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná – UFPR

E-mails: allangomes@ufpr.br; otavio@mineropar.pr.gov.br; eleonora@ufpr.br

*Corresponding author

ABSTRACT

Lithogeochemical data and chemostratigraphic sections based on multielementar geochemical analyses of 876 chip samples obtained during the drilling of seven deep boreholes are presented for the central area of the Paraná Igneous Province. Three distinct geochemical groups of basalts are recognized in the studied area by the variability of TiO_2 and P_2O_5 concentrations and by their geochemical affinities. Low- TiO_2 and low- P_2O_5 basalts from the Southern Subprovince lie at the base of the sequence and contain relatively high concentrations of SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , Rb, Li, Cs, Th, and U. They are covered by high- TiO_2 and high- P_2O_5 basalts from the Central-Northern Subprovince and are separated by a sharp geochemical boundary. These high- TiO_2 and high- P_2O_5 rocks are enriched in K_2O , Ba, F, Ga, Hf, Nb, Sr, Ta, Y, Zr and REE. They gradually change to low- TiO_2 and low- P_2O_5 rocks and they represent the most primitive basaltic rocks in the sequence, since they have higher contents of almost all compatible elements, such as MgO, CaO, Cr, Ni, Pd and Pt. At first, it seems strange that incompatible enriched rocks are present at the base of the Central-Northern Subprovince while the most primitive samples are at the top of it. It is suggested that this enriched magma has resulted from differentiation processes that might have occurred in the uppermost levels of the reservoir. Once these evolved magma batches have erupted, more primitive magmas from the deeper parts would have erupted later.

KEYWORDS: basic volcanics; Serra Geral Group; geochemical stratigraphy.

RESUMO

Dados litogeoquímicos e seções quimioestratigráficas baseados na análise geoquímica multielementar de 876 amostras de calha obtidas durante a perfuração de sete poços profundos são apresentados para a parte central da Província Ígnea do Paraná. Três diferentes grupos geoquímicos de basaltos são reconhecidos na área estudada pela variabilidade nas concentrações de TiO_2 e P_2O_5 e por suas afinidades geoquímicas. Basaltos de baixo TiO_2 e baixo P_2O_5 pertencentes à Subprovíncia Sul encontram-se na base da sequência e contêm concentrações relativamente elevadas de SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , Rb, Li, Cs, Th, e U. Eles estão cobertos por basaltos de alto TiO_2 e alto P_2O_5 pertencentes à Subprovíncia Centro-Norte e estão separados por um contato geoquímico brusco. Essas rochas de alto TiO_2 e alto P_2O_5 são enriquecidas em K_2O , Ba, F, Ga, Hf, Nb, Sr, Ta, Y, Zr e ETR. Elas mudam gradualmente para rochas de baixo TiO_2 e baixo P_2O_5 e representam as rochas basálticas mais primitivas da sequência, pois possuem maiores teores de elementos compatíveis, como MgO, CaO, Cr, Ni, Pt e Pd. A princípio, parece estranho que as rochas enriquecidas em incompatíveis estejam presentes na base da Subprovíncia Centro-Norte enquanto as mais primitivas estão presentes no topo. Sugere-se que esse magma enriquecido resultou de processos de diferenciação que poderiam ter ocorrido nas partes mais superiores do reservatório magmático. Uma vez que esse magma evoluído tenha extravasado, magmas mais primitivos das porções mais profundas desse reservatório teriam extravasado em seguida.

PALAVRAS-CHAVE: vulcânicas básicas; Grupo Serra Geral; estratigrafia geoquímica.

INTRODUCTION

Geochemical and stratigraphic researches on Large Igneous Provinces (LIPs) have been carried out in the past decades in order to better comprehend their magmatic sources and their subsequent evolution through geological time. Such emplacement of massive volumes of extrusive and intrusive rocks result in the formation of volcanic passive continental margins, oceanic plateaus or continental flood basalts, each one with distinct geochemical signatures.

Large-scale studies previously performed on the Paraná Igneous Province (PIP) have demonstrated regional differences of chemical composition for the rocks from this province (*e.g.* Guimarães 1933, Leinz 1949; Rüegg 1969, 1975, Bellieni *et al.* 1984, Mantovani *et al.* 1988, Peate *et al.* 1992). It is currently known that the southernmost regions of the PIP have relatively low concentrations of some elements, such as TiO_2 , P_2O_5 , Ba, Sr, Y, Zr and REE, for example. On the other hand, the northern portions of this province have higher concentrations of these elements. The causes of these compositional variations have been assigned to different mantle sources and crustal processes involved (*e.g.* Marques *et al.* 1999, Ernesto *et al.* 2002, Rocha-Júnior *et al.* 2012, 2013). Although the influence of such processes on the chemical and isotopic composition of these rocks is still a matter of debate, further discussions and considerations were held in here.

This study aimed to investigate the geochemical variations of the central area of the PIP by using the new classification system proposed by Licht and Lima (2014a) for the rocks of this province. The database used herein comprises geochemical data from seven boreholes, which yielded 829 composite chip samples of volcanic rocks. Although the use of a new classification system may seem inappropriate and confusing, it has led to some interesting insights on the stratigraphy of these lavas.

THE PARANÁ IGNEOUS PROVINCE

General features

The PIP is one of the largest igneous provinces on Earth, comprising part of the central-southern territory of Brazil and also including parts of Argentina, Paraguay and Uruguay in South America. The volume of magma generated at this event is estimated at 1,700,000 km³ (Frank *et al.* 2009) and its maximum thickness reaches up to 1,722.50 meters, coinciding with the depocenter of the Paraná Basin in the western portion of the state of São Paulo, near the municipality of Cuiabá Paulista. Data provided from Ar-Ar dating presented by Stewart *et al.* (1996) indicate an age of 138–127 Ma for the emplacement of this province. Nevertheless, some authors suggest that the volcanic activity occurred within a shorter time span (less than 1 million years) and that it began approximately at 133 Ma (Renne *et al.* 1992, Thiede and Vasconcelos 2010).

Review of the geochemical classification

Contrasts among the chemical composition of the rocks from the Paraná Igneous Province and its geographical variations are recognized since the last century (*e.g.* Guimarães 1933, Leinz 1949, Rüegg 1969, 1975). In the past decades, several authors (*e.g.* Bellieni *et al.* 1984, Mantovani *et al.* 1985) have suggested classification criteria for the basalts based mainly on the variations of TiO₂, dividing into populations of low and high contents (TiO₂<2% and TiO₂>2%, respectively), the former being more predominant in the southern part of the province and, the latter, in the northern portion. Some authors have characterized regional geochemical differences based on analyses of borehole chip samples, suggesting stratigraphic classifications (Mantovani *et al.* 1988; Peate *et al.* 1988, 1992; Peate 1989). Peate (1989) proposed the existence of six basaltic magma-types based on the abundance and/or ratios of oxides and trace elements: Esmeralda,

Gramado, Ribeira, Paranapanema, Pitanga and Urubici. However, although this classification system has been the most widely used in the literature, there are some limitations that hamper its application. At first, most of the values used to limit the classification fields were established without any statistical criteria, *i.e.*, they were not ruled by any natural pattern of distribution of the populations (*e.g.* the value of 2% used to distinguish populations of low and high titanium). Furthermore, most of the intervals used to distinguish the magma-types often overlap each other.

Under these circumstances, Licht and Arioli (2012) have compiled a new database that consists of geochemical analyses of 4,257 samples, gathering data from published and unpublished works from the entire province, as well as from new ones. A detailed statistical treatment allowed these authors to recognize the existence of multiple subpopulations for the 19 variables analyzed, suggesting that this polymodality would reflect the complexity of the geological and geochemical processes involved during magmatism. It was also proposed a precise value to separate the two main populations of low and high contents for those frequency histograms that contain a gap (*e.g.* SiO₂ and TiO₂).

With the inclusion of new data to this database, Licht and Lima (2014a) have proposed a new classification system based on the combination of natural gaps of SiO₂ (62.02%), Zr (522.15 µg/g), TiO₂ (2.85%) and P₂O₅ (0.413%), creating 16 geochemical types for the rocks of this province. According to these authors, Type 1 (LSiO₂-LZr-LTiO₂-LP₂O₅, L=Low and H=High) and Type 4 (LSiO₂-LZr-HTiO₂-HP₂O₅) are the most abundant geochemical types, corresponding respectively to 49.94% and 22.48% of the analyzed rocks. Type 2 (LSiO₂-LZr-LTiO₂-HP₂O₅) and Type 3 (LSiO₂-LZr-HTiO₂-LP₂O₅) rocks are moderately present among low silica types, representing respectively 1.94% and 3.85 % of the database.

The subprovinces previously recognized (Bellieni *et al.* 1984) have also been redefined based on these criteria. Thus, according to Licht and Lima (2014b), the PIP could be divided into two subprovinces that are delimited by a sharp geochemical boundary (Fig. 1). Considering only the low-silica geochemical types, the Southern Subprovince is essentially composed by Type 1

rocks and extends through the Brazilian states of Paraná (PR), Santa Catarina (SC) and Rio Grande do Sul (RS) and through parts of Argentina and Uruguay. The Central-Northern Subprovince is composed of Type 4 rocks at the base and of Type 1 rocks at the top, both interspersed with Type 2 and Type 3 rocks, extending through the Brazilian states of Goiás (GO), Minas Gerais (MG), Mato Grosso do Sul (MS), São Paulo (SP), Paraná (PR) and Santa Catarina (SC) and through Paraguay. Due to their geographic location and stratigraphic position, Type 1 rocks were subdivided into another two subtypes: Central-Northern Type 1 (CNT1) and Southern Type 1 (ST1). Although they are represented by the same type, their geochemical associations differ from one to another.

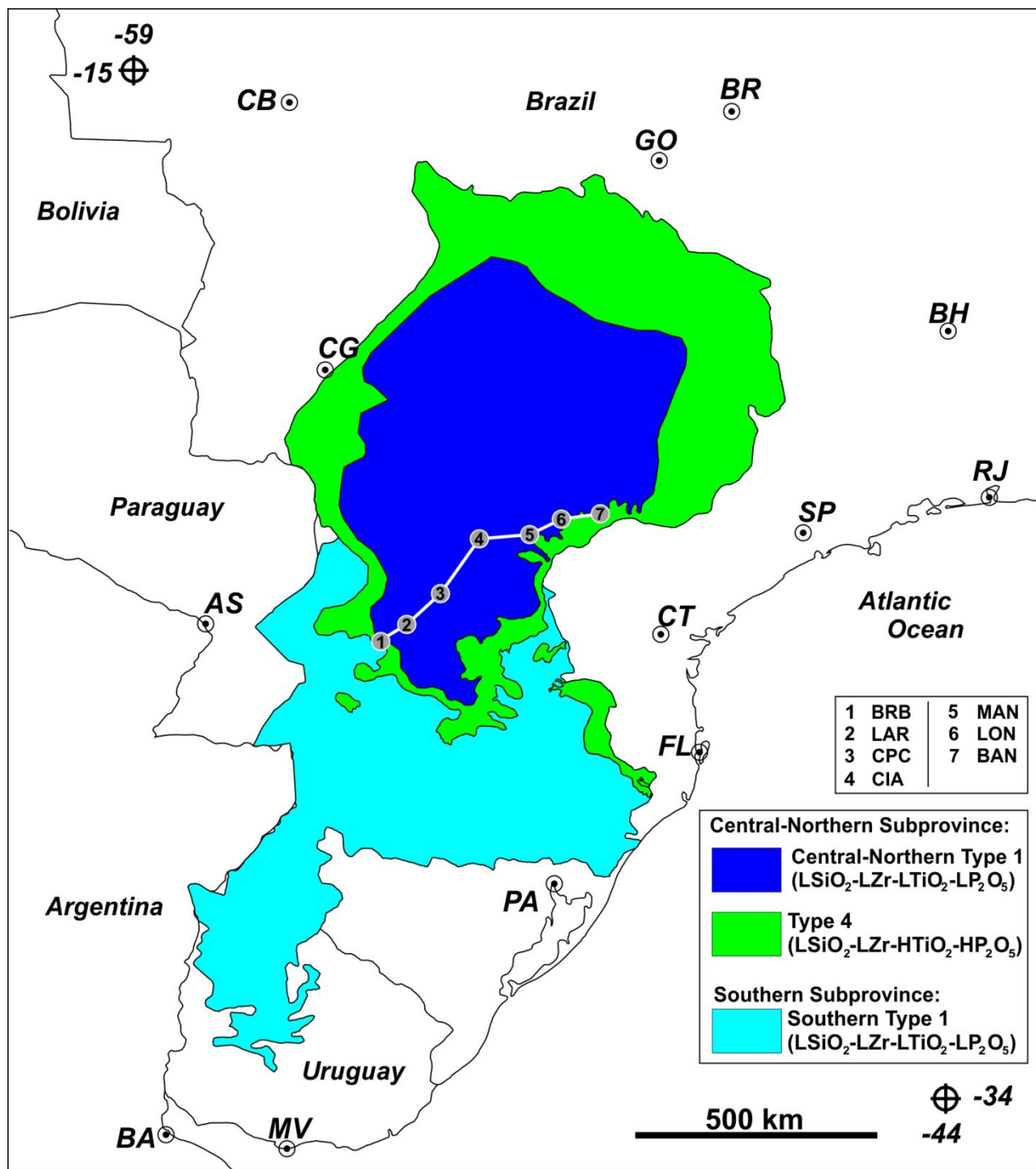


Figure 1. Geographic distribution of the main LSiO_2 geochemical types in the PIP (Licht and Lima 2014). The numbers correspond to the location of the studied boreholes. Their codes are also displayed. Municipalities: AS – Asunción; BA – Buenos Aires; BH – Belo Horizonte; BR – Brasília; CB – Cuiabá; CG – Campo Grande; CT – Curitiba; FL – Florianópolis; GO – Goiânia; MV – Montevideo; PA – Porto Alegre; RJ – Rio de Janeiro; SP – São Paulo.

MATERIALS AND METHODS

The studied samples were obtained during the drilling of seven vertical water production boreholes. They reached depths from 600 to 1,600 meters and are aligned along a 529 km NE-SW section between the municipalities of Foz do Iguaçu and Bandeirantes in the state of Paraná. Each borehole penetrated the volcanic pile of the PIP and also into the sedimentary rocks above (Caiuá Group) and below (Botucatu Formation) these lavas (Fig. 2).

Small rock chips (0.1 cm to 1 cm in size) were collected in these boreholes at every 2 meters of drilling. Subsequently, composite samples were prepared following the method used by Peate (1989). In order to minimize the sampling errors caused by variations of depth of the fragments, these samples were composed to represent a thickness of 8 meters in the volcanics and 20 meters in the sedimentary rocks, yielding 876 samples (Table 1, Fig. 2).

The chemical analyses of these samples were performed at Acme Analytical Laboratories Ltd. in Vancouver, Canada. They were pulverized (<200 mesh) in a tungsten carbide mill for the determination of 63 analytical variables, including major and minor oxides, trace and ultra-trace elements, by utilizing a combination of techniques that aimed the optimization of analytical sensitivity and accuracy (Table 2). For the variables obtained by more than one analytical technique, those with lower detection limits were preferred.

The lithogeochemical interpretations were performed considering only the volcanic rocks with loss on ignition (LOI) less than 2.5%, which yielded 604 samples. Thus, the number of samples for each geochemical type is: Southern Type 1 (ST1) – 36 samples; Central-Northern Type 1 (CNT1) – 191 samples; Type 2 – 7 samples; Type 3 (interspersed with CNT1 rocks) – 11 samples; Type 3 (interspersed with Type 4 rocks) – 56 samples; Type 4 – 303 samples. Median values of each analytical variable were chosen to better represent these geochemical types (Table 3), and they were preferred over mean values to avoid statistical outliers. Also, the oxide contents were recalculated on an anhydrous basis normalized to 100%.

Due to the high number of samples analyzed, the calculations of the CIPW norm were made only for a selected group of samples from the CPC borehole, since it contains a greater variety of the geochemical types. The iron oxidation ratios ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$) used are those proposed by Middlemost (1989).

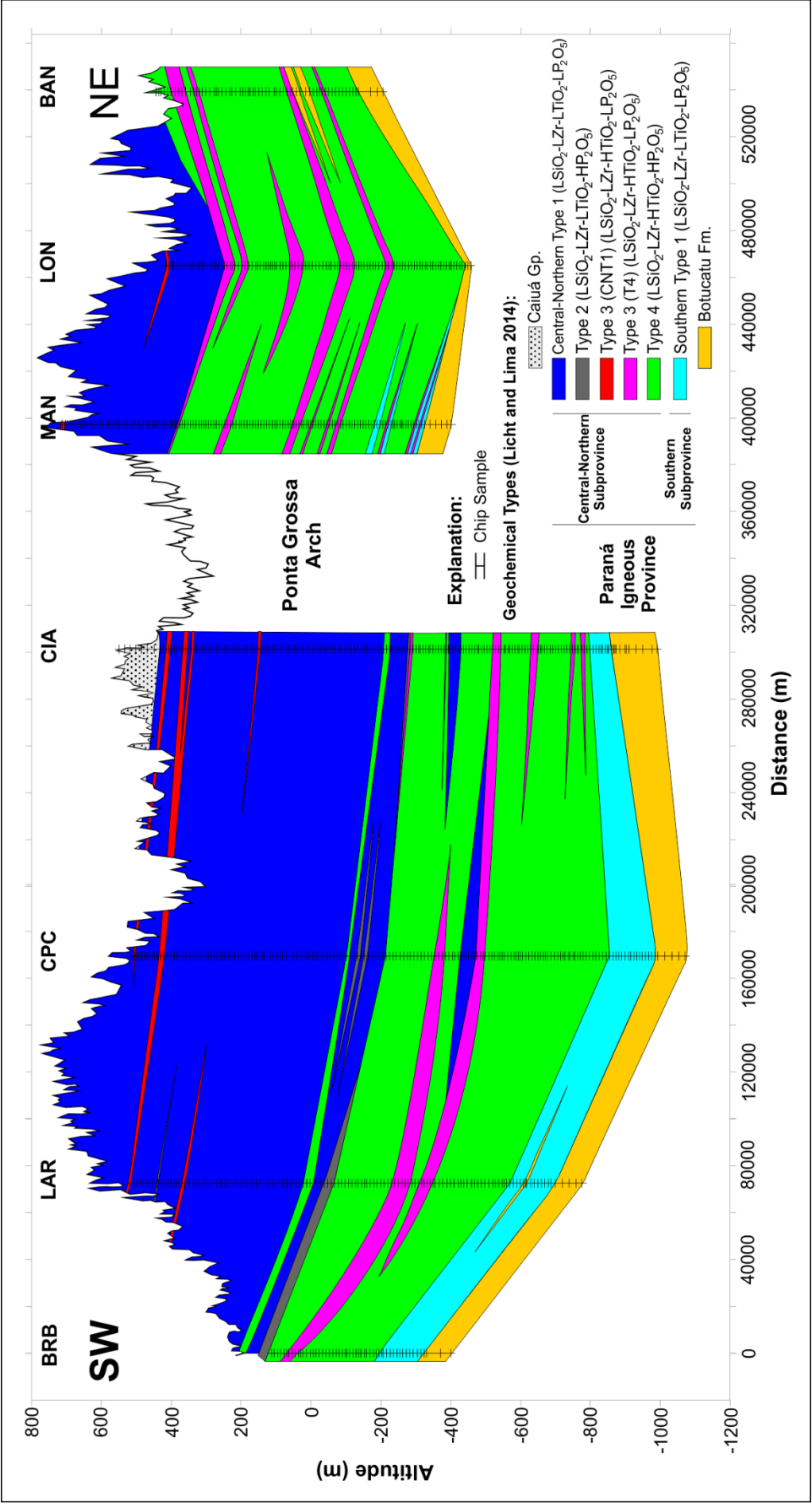


Figure 2. NE-SW section showing the seven studied boreholes, as well as the location of each sample and the geochemical variation of the basaltic rocks. Modified from Licht and Lima (2014a).

Table 1. Summary of the seven analyzed boreholes.

Borehole	Latitude*	Longitude*	Municipality	Serra Geral Group thickness (m)	Number of samples	Number of volcanic rock samples
BRB	-25.559583	-54.557722	Foz do Iguaçu	448	54	51
LAR	-25.196190	-53.959160	Matelândia	1220	135	130
CPC	-24.632724	-53.329669	Cafelândia	1498	180	175
CIA	-23.655000	-52.613060	Cianorte	1300	189	170
MAN	-23.550780	-51.675840	Mandaguari	1048	145	140
LON	-23.242160	-51.101860	Londrina	868	108	106
BAN	-23.123611	-50.386111	Bandeirantes	588	65	57
TOTAL					876	829

*Latitude and longitude data are in decimal degrees (WGS84).

Table 2. Analytical techniques applied, the respective variables obtained and their lower detection limits.

Analytical Technique		Variables (LDL*)
XRF	LiBO ₂ fusion	SiO ₂ (0.01%), TiO ₂ (0.01%), Al ₂ O ₃ (0.01%), Fe ₂ O _{3(total)} (0.01%), MgO (0.01%), CaO (0.01%), Na ₂ O (0.01%), K ₂ O (0.01%), P ₂ O ₅ (0.01%)
ICP-MS	4 Acid digestion (HNO ₃ +HClO ₄ +HF+HCl)	Ag (20 µg/kg), As (0.2 µg/g), Bi (0.04 µg/g), Cd (0.02 µg/g), Co (0.2 µg/g), Cr (1 µg/g), Cu (0.02 µg/g), Ga (0.02 µg/g), Hf (0.02 µg/g), Li (0.1 µg/g), Mn (2 µg/g), Mo (0.05 µg/g), Nb (0.04 µg/g), Ni (0.1 µg/g), Pb (0.02 µg/g), Rb (0.1 µg/g), Sb (0.02 µg/g), Sc (0.1 µg/g), Sn (0.1 µg/g), Ta (0.1 µg/g), V (1 µg/g), Zn (0.2 µg/g)
	LiBO ₂ + HNO ₃ fusion	Ba (1 µg/g), Be (1 µg/g), Ce (0.1 µg/g), Cs (0.1 µg/g), Dy (0.05 µg/g), Er (0.03 µg/g), Eu (0.02 µg/g), Gd (0.05 µg/g), Ho (0.02 µg/g), La (0.1 µg/g), Lu (0.01 µg/g), Nd (0.3 µg/g), Pr (0.02 µg/g), Sm (0.05 µg/g), Th (0.2 µg/g), Tm (0.01 µg/g), U (0.1 µg/g), Y (0.1 µg/g), Yb (0.05 µg/g), Zr (0.1 µg/g)
	Na ₂ O ₂ fusion	B (3 µg/g)
ICP-ES	Fire assay	Au (2 µg/kg), Pd (2 µg/kg), Pt (3 µg/kg)
Specific ion electrode	NaOH fusion	F (10 µg/g)
Cold vapour	Aqua Regia digestion (HNO ₃ +HCl)	Hg (10 µg/kg)

*LDL – lower detection limit

Table 3. Median values of each variable calculated for the six geochemical types.

Elem.	Southern Type 1	Central- Northern Type 1	Type 2	Type 3 (CNT1)	Type 3 (T4)	Type 4
SiO ₂ (%)	53.18	50.27	50.54	50.28	50.41	51.17
TiO ₂ (%)	1.53	2.25	2.78	2.96	3.26	3.60
Al ₂ O ₃ (%)	13.61	13.17	12.89	12.41	12.75	12.59
Fe ₂ O _{3(total)} (%)	13.30	14.93	15.43	17.38	15.42	15.36
MgO (%)	4.96	5.48	4.57	4.94	4.57	4.10
CaO (%)	8.43	9.64	8.92	8.74	8.51	7.84
Na ₂ O (%)	3.19	2.69	2.92	2.56	2.79	2.94
K ₂ O (%)	1.18	1.03	1.34	1.13	1.36	1.64
P ₂ O ₅ (%)	0.20	0.24	0.53	0.28	0.40	0.52
Ag (µg/kg)	104.00	120.00	128.00	132.00	111.50	111.00
As (µg/g)	2.20	1.20	1.10	1.00	0.95	0.90
Au (µg/kg)	3.00	4.00	2.00	3.00	<2.00	<2.00
B (µg/g)	8.00	6.00	9.00	5.00	4.00	4.00
Ba (µg/g)	308.00	304.00	437.00	287.00	416.50	478.00
Be (µg/g)	<1.00	1.00	2.00	1.00	1.00	1.00
Bi (µg/g)	0.06	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Cd (µg/g)	0.19	0.21	0.27	0.23	0.23	0.26
Co (µg/g)	42.95	46.00	42.30	47.80	43.55	39.40
Cr (µg/g)	24.00	75.00	54.00	55.00	41.50	16.00
Cu (µg/g)	142.36	219.54	205.51	277.60	183.34	155.73
Cs (µg/g)	1.20	0.30	0.40	0.20	0.30	0.40
F (µg/g)	320.50	307.00	546.00	330.00	471.50	609.00
Ga (µg/g)	20.05	19.94	21.21	20.39	22.98	23.95
Hf (µg/g)	4.13	4.21	5.62	5.26	6.15	7.28
Hg (µg/kg)	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Li (µg/g)	21.35	9.60	10.40	10.50	11.15	11.30
Mo (µg/g)	0.60	0.50	0.80	0.50	0.70	0.80
Mn (µg/g)	1487	1627	1635	1850	1644	1669
Nb (µg/g)	11.78	14.02	20.67	17.92	20.95	25.65
Ni (µg/g)	39.25	58.10	48.80	46.10	43.40	28.70
Pb (µg/g)	2.70	1.70	2.10	2.20	1.80	1.90
Pd (µg/kg)	7.50	16.00	7.00	18.00	3.00	<2.00
Pt (µg/kg)	8.00	9.00	9.00	8.00	4.00	<3.00
Rb (µg/g)	34.35	21.90	28.20	24.10	29.00	32.10
Sb (µg/g)	0.05	0.04	0.05	0.05	0.06	0.06
Sc (µg/g)	32.60	38.50	33.30	40.50	31.05	27.50
Sn (µg/g)	1.65	1.40	1.70	1.80	2.00	2.30
Sr (µg/g)	265.65	321.30	357.00	268.80	455.85	471.60
Ta (µg/g)	0.93	0.90	1.17	1.16	1.18	1.34
Th (µg/g)	4.55	2.40	3.60	2.90	3.10	3.70
U (µg/g)	1.20	0.50	0.70	0.60	0.70	0.80
V (µg/g)	375.50	449.00	386.00	547.00	492.50	433.00
Y (µg/g)	28.60	28.90	35.20	35.80	32.35	35.70
Zn (µg/g)	105.6	119.7	138.2	141.6	131.3	143.9
Zr (µg/g)	143.85	147.80	199.90	186.80	224.40	265.10

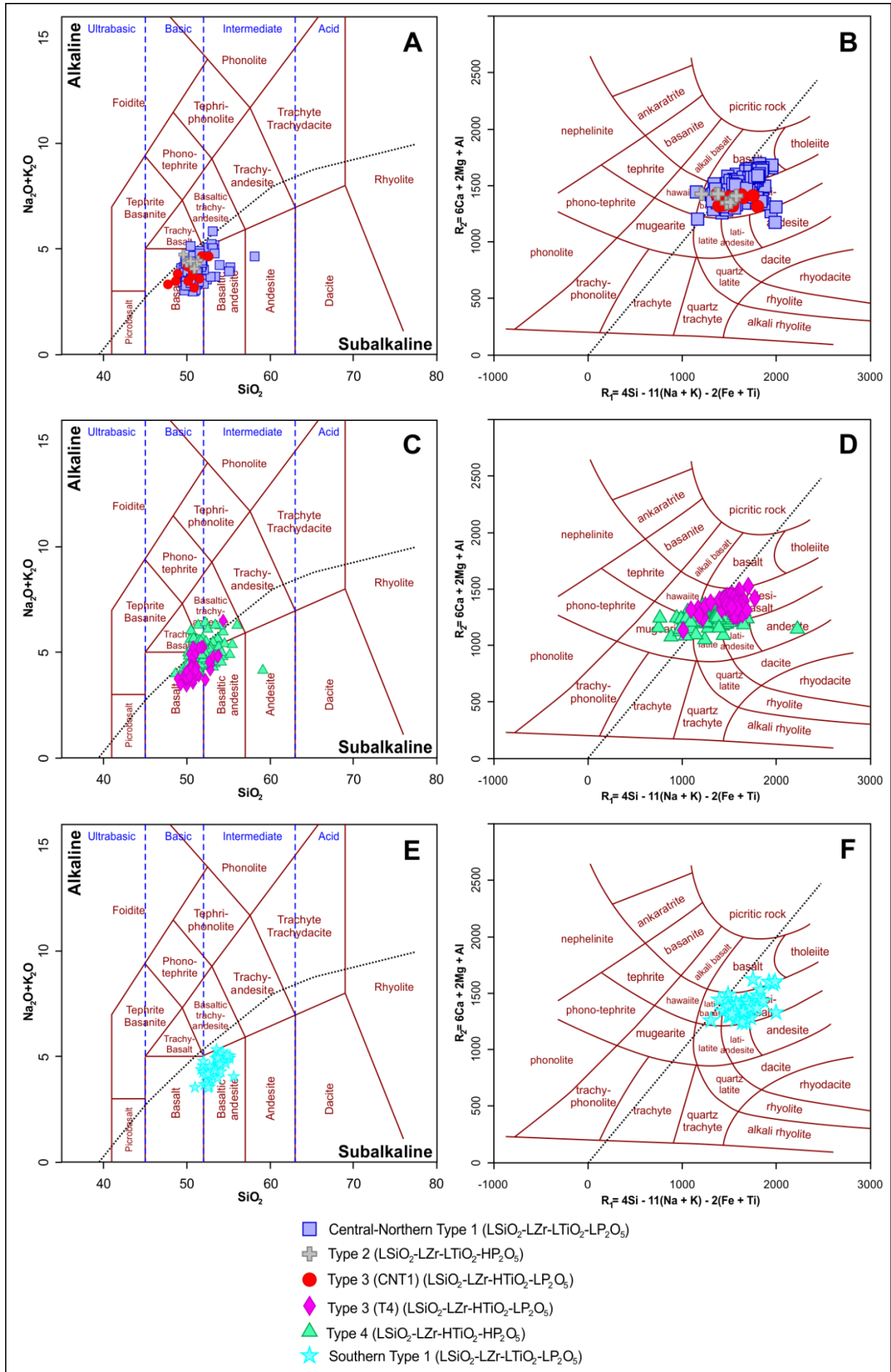
LITHOGEOCHEMISTRY

Classification

According to the total alkalis *vs.* silica (TAS) diagram (Le Maître 1989), the ST1 rocks correspond to basaltic andesites, while those from Type 4 and Type 3 (T4) are mainly represented by basalts and basaltic andesites and those from CNT1, Type 2 and Type 3 (CNT1) essentially correspond to basalts, with a few samples plotting as basaltic andesites (Fig. 3A, C and E). Although almost all the samples plot in the subalkaline field (Irvine and Baragar 1971), some of the Type 4 rocks also tend to plot in the alkaline series due to their high contents of Na₂O and K₂O, being represented by trachy-basalts and basaltic trachy-andesites.

In the R₁xR₂ diagram of De La Roche *et al.* (1980), almost all the samples plot in the latite-basalt and andesi-basalt fields (Fig. 3B, D and F). Nevertheless, most of the CNT1 rocks tend to plot in the basalt field, since they contain higher concentrations of Ca and Mg. On the other hand, as some of the Type 4 rocks have relatively low contents of these elements, they tend to plot in the mugearite, latite and latite-andesite fields.

Figure 3. Geochemical classification diagrams: (A) TAS diagram of Le Maître (1989) for the Type 2, Type 3 (CNT1) and CNT1 rocks; (B) R₁xR₂ diagram of De La Roche *et al.* (1980) for the Type 2, Type 3 (CNT1) and CNT1 rocks with the critical line of silica saturation plotted; (C) TAS diagram of Le Maître (1989) for the Type 3 (T4) and Type 4 rocks; (D) R₁xR₂ diagram of De La Roche *et al.* (1980) for the Type 3 (T4) and Type 4 rocks with the critical line of silica saturation plotted; (E) TAS diagram of Le Maître (1989) for the ST1 rocks; (F) R₁xR₂ diagram of De La Roche *et al.* (1980) for the ST1 rocks with the critical line of silica saturation plotted.



Compositional variations

As stated in the classification schemes, the bivariate diagrams plotted against MgO (Fenner diagrams) show that the CNT1 rocks contain the highest magnesium contents among the samples analyzed, with concentrations ranging from 3.67% to 6.98% (Fig. 4, 5 and 6).

At first it is important to highlight the compositional differences between the rocks from the Southern Subprovince with those from the Central-Northern Subprovince. It is clearly notable that the trends formed between the rocks from each subprovince are distinct. Also, ST1 rocks generally contain higher concentrations of SiO₂, Na₂O, Al₂O₃, Rb, Th and U, and lower contents of TiO₂, P₂O₅, Fe₂O_{3(total)}, Cu, Nb, Hf, Sr, V and Zr than the Type 4 and CNT1 rocks. Some of these differences between the rocks from the southern and northern portions of the PIP have already been recognized by Petrini *et al.* (1986), Piccirillo *et al.* (1988), Marques *et al.* (1989) and Marques *et al.* (1999), where it has been proposed that these compositional variations might have been originated from heterogeneities in the mantle source.

The chemical compositions of the main geochemical types from the Central-Northern Subprovince are also remarkably distinct. It is possible to observe that the Type 4 rocks have the highest contents of SiO₂, TiO₂, Na₂O, K₂O, P₂O₅, Ba, F, Hf, Nb, Rb, Sr, Th, U, Y and Zr, while CNT1 rocks are enriched in compatible elements such as Al₂O₃, CaO, Co, Cr, Cu, Ni, Pd and Pt. The Type 3 (T4) and Type 2 rocks would probably correspond to transitional stages between these main geochemical types, since they usually have higher concentrations of MgO, CaO, Cr, Ni, Pd, Pt and V than the Type 4 rocks and higher concentrations of TiO₂, Na₂O, K₂O, P₂O₅, Ba, F, Hf, Nb, Rb, Sr, Th and Zr in relation to the CNT1 rocks. The Type 3 (CNT1) rocks, however, would probably represent a variation of the CNT1 rocks, since they usually have higher concentrations of TiO₂, Fe₂O_{3(total)}, Co, Cu, Mn, Pd and V than this geochemical type.

In general, these bivariate plots show positive correlation trends between MgO and Al₂O₃, CaO, Co, Cr, Ni, Pd and Pt for all of these geochemical types, which might indicate the

fractionation of pyroxenes. On the other hand, the elements SiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Ba, F, Hf, Nb, Sr, Th, U, Y and Zr show negative correlation trends with MgO, which might reflect the fractionation of K-feldspar and apatite. Despite this, a particular situation is demonstrated for the correlation between MgO and TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$, Mn and V (Table 4). A positive correlation was observed between all of these variables for the Type 4 samples, while the correlation between them is negative for the CNT1 rocks (except for V, which lacks correlation with MgO). These differences could be explained by variations in the chemical composition of the pyroxenes. According to microprobe analyses from Bellieni *et al.* (1988), the pyroxenes found in most volcanics of the PIP are usually characterized by augite and pigeonite. These authors also stated that both early and late-crystallized augites and pigeonites from high- TiO_2 rocks have higher mean values of TiO_2 , FeO_t and MnO than those from low- TiO_2 rocks. Thus, this difference between the trends could be caused by variations in the chemical composition of the pyroxenes, where the Type 4 volcanics would have higher contents of these elements than those from other geochemical types.

It is possible to observe on the primitive mantle-normalized spidergram (McDonough and Sun 1995) that there are different patterns between the rocks from the southern and central-northern subprovinces (as it was stated in the bivariate plots), which may indicate the presence of distinct sources (Fig. 7A). According to this graphic, the ST1 samples have higher concentrations of Cs, Rb, Th, U and Pb and lower contents of Nb, Ta, Sr, P, Nd, Zr, Sm, Eu and Ti when compared to the rocks from the Central-Northern Subprovince. Slight negative anomalies of Nb and a strong negative anomaly of Pb for all the geochemical types are also notable.

The median values were also compared to the most magnesian sample (LON 122-132) in order to assess how the chemical composition of the studied rocks has changed throughout the evolution of the magmatic system (Fig. 7B, 7C and 7D). It is possible to observe in these spidergrams that they were probably enriched in TiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Li, Cs, Rb, Ba, Th, U, Nb, Ta, Zr, Hf, Sn, Mo, Zn, Ga, Y, Sr and Cu during its evolution. On the other hand, it is also

notable that the magma reservoir has probably been depleted in MgO, CaO, V, Co, Sc, Ni and Cr during these processes.

In terms of normative mineralogy (Table 5), almost all of the 50 selected samples for the CIPW norm calculations correspond to silica oversaturated rocks, since they contain normative quartz. Nevertheless, a few samples at the top of the volcanic sequence correspond to olivine-normative tholeiites. In general, Type 4 rocks present higher values of quartz, orthoclase, ilmenite, magnetite and apatite in the norm, while CNT1 rocks demonstrate higher values of diopside and hypersthene. On the other hand, ST1 rocks usually contain higher values of plagioclase in the norm.

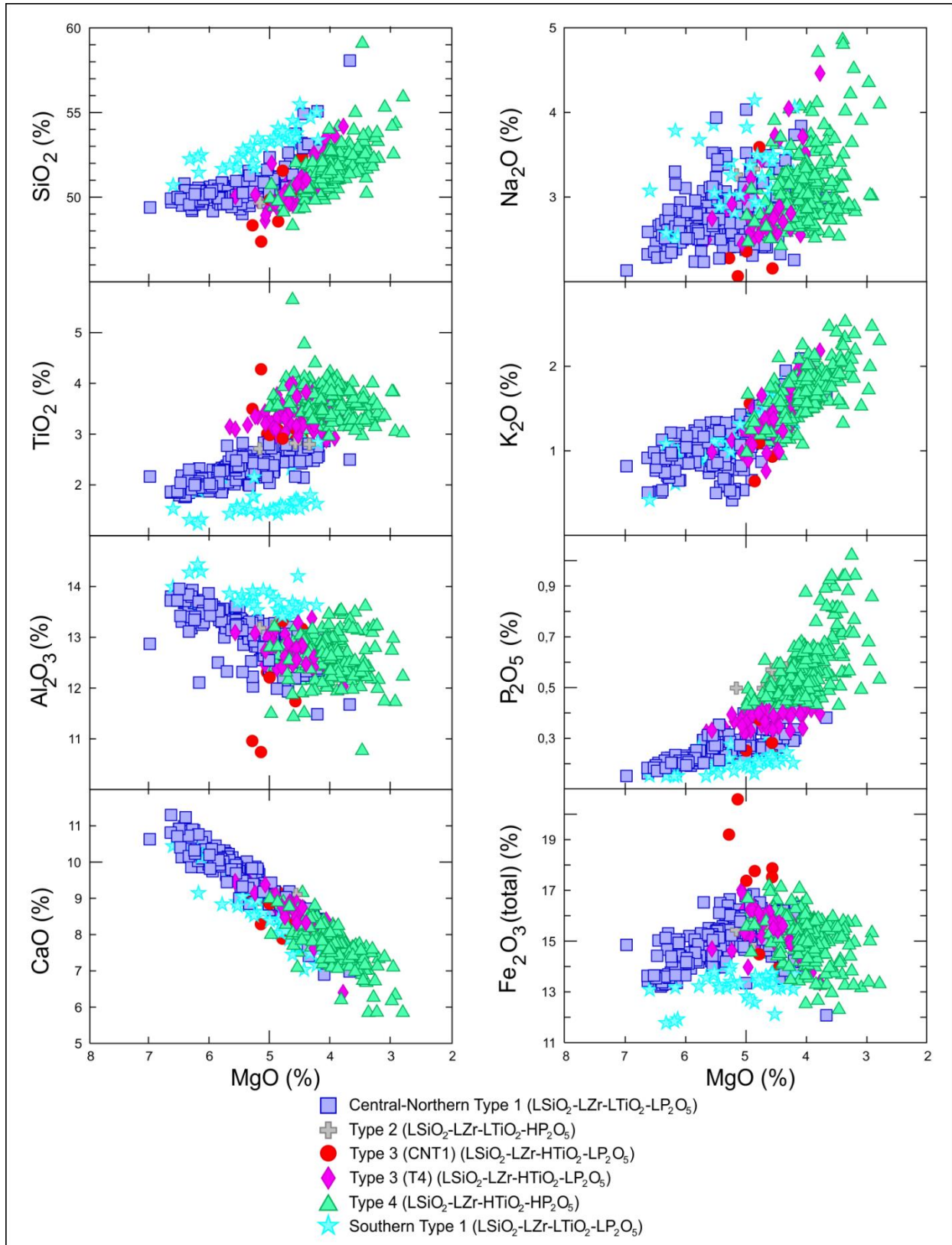


Figure 4. Oxide variation diagrams plotted against MgO.

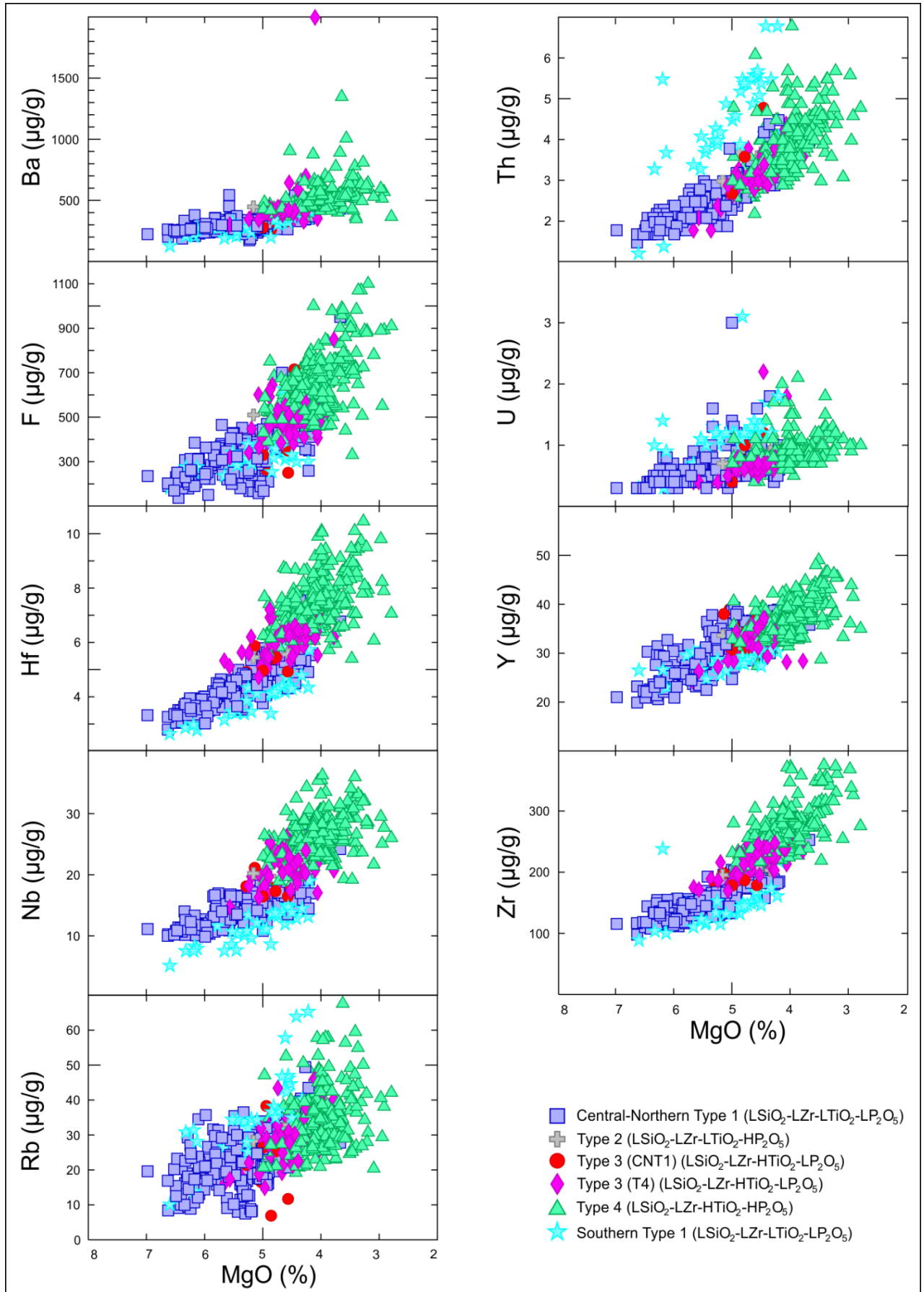


Figure 5. Compatible trace element variation diagrams plotted against MgO.

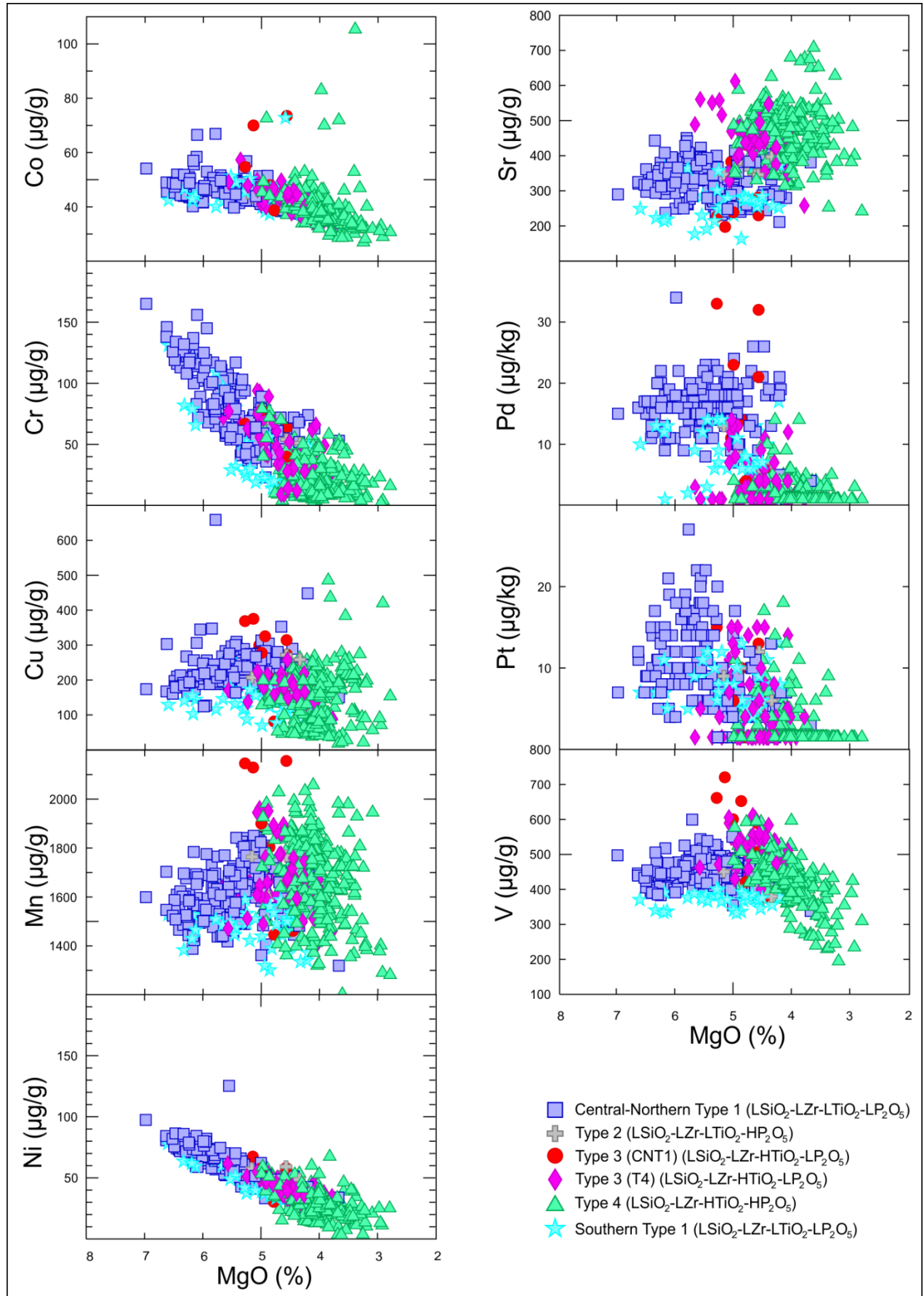


Figure 6. Incompatible trace element variation diagrams plotted against MgO.

Table 4. Correlation coefficient value (r) between MgO and TiO₂, Fe₂O_{3total}, Mn and V and comparison with the critical value of r (r_{CRIT}).

Geochemical type	Number of samples	Degrees of freedom	r (TiO ₂)	r (Fe ₂ O _{3total})	r (Mn)	r (V)	r_{CRIT} (95%)*
ST1	36	34	-0.324	-0.364	+0.201	-0.233	±0.329
Type 4	303	301	+0.146	+0.377	+0.265	+0.638	±0.113
CNT1	191	189	-0.722	-0.419	-0.240	-0.032	±0.142

*The critical values of r (r_{CRIT}) at the 95% level of significance were calculated from the critical values of the Student's distribution to test the significance of these correlations. Thus, if $-r_{\text{CRIT}} > r > +r_{\text{CRIT}}$, the correlation is insignificant.

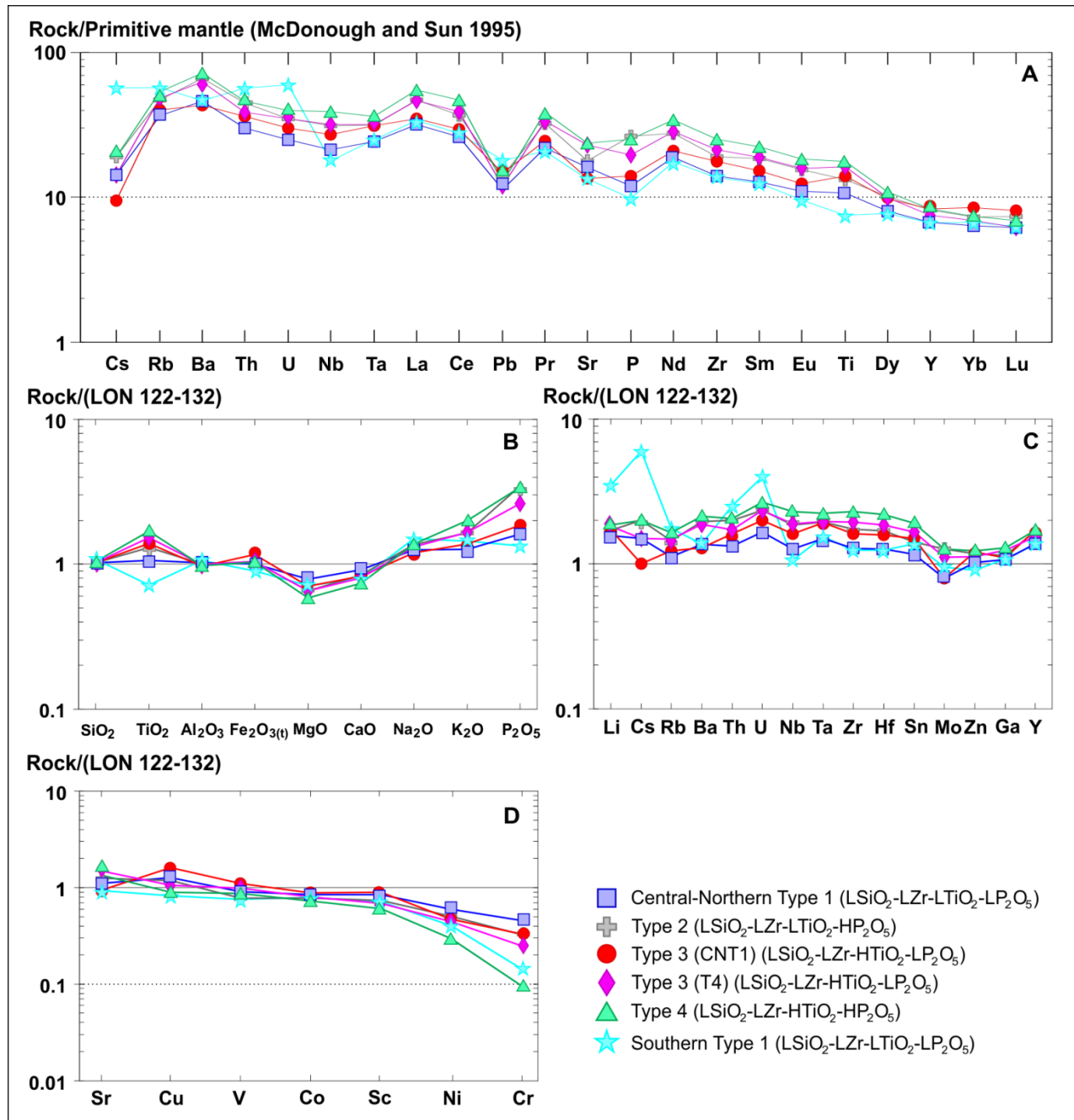


Figure 7. Normalized spidergrams. (A) Normalized trace elements to the primitive mantle of McDonough and Sun (1995); (B) Normalized oxides to the most magnesian sample (LON 122-132); (C) Normalized incompatible trace elements to the most magnesian sample (LON 122-132); (D) Normalized compatible trace elements to the most magnesian sample (LON 122-132). Median values were used to better represent each geochemical type.

Table 5. Fifty selected samples from the CPC borehole with their respective normative mineralogy.

Sample depth (m)	Geochemical type	Normative mineralogy (%)								
		qz	pl	or	di	hy	ol	il	mn	ap
16-22	CNT1	6.05	40.35	6.44	18.11	18.65	0	4.96	4.80	0.65
74-78	T3(CNT1)	0	45.13	3.84	21.78	17.33	0.18	5.89	5.22	0.63
86-94	T3(CNT1)	2.25	36.04	6.86	22.75	19.26	0	6.69	5.65	0.51
94-100	CNT1	9.27	39.02	7.21	19.16	13.17	0	4.67	6.92	0.58
160-170	CNT1	6.57	40.12	9.22	18.98	12.34	0	4.88	7.19	0.70
198-204	CNT1	1.56	42.18	8.86	21.16	16.1	0	4.69	4.76	0.72
230-238	CNT1	0.29	45.7	6.86	21.86	15.97	0	4.25	4.44	0.63
270-280	CNT1	0	46.63	6.09	20.40	11.85	4.90	4.75	4.73	0.67
318-328	CNT1	0.89	43.57	5.91	22.42	18.40	0	4.05	4.26	0.51
362-370	CNT1	0	46.59	5.20	23.99	15.5	0.76	3.59	3.91	0.46
400-408	CNT1	0.42	46.9	4.90	21.53	17.23	0	4.20	4.26	0.58
446-456	CNT1	0	44.47	6.56	23.63	15.26	0.83	4.44	4.28	0.53
488-498	CNT1	0	44.97	6.50	23.82	13.67	1.56	4.65	4.25	0.58
520-528	CNT1	1.05	44.55	5.08	23.68	16.93	0	4.05	4.13	0.53
552-562	CNT1	1.02	43.99	6.56	22.77	17.01	0	3.87	4.23	0.53
610-618	T4	1.4	46.46	7.98	19.39	11.53	0	5.47	6.74	1.02
640-650	T2	0.37	46.76	6.50	20.07	15.59	0	5.28	4.36	1.07
660-670	T2	3.80	41.79	8.39	19.12	15.70	0	5.45	4.52	1.23
670-680	T4	2.07	42.53	8.10	19.35	16.72	0	5.53	4.57	1.16
680-692	CNT1	4.91	46.11	9.28	17.94	8.54	0	5.22	7.03	0.95
712-722	CNT1	6.92	41.98	10.64	17.25	11.07	0	5.18	6.08	0.88
722-732	T4	6.00	42.38	10.46	16.5	10.16	0	6.55	6.58	1.34
760-772	T4	0.60	46.46	9.81	17.71	10.27	0	6.78	6.96	1.41
802-812	T4	3.68	41.03	8.69	17.79	16.1	0	6.69	4.63	1.41
842-852	T4	5.93	42.95	10.46	16.62	10.28	0	6.25	6.51	1.02
862-872	T3(T4)	3.84	41.04	8.98	18.55	15.64	0	6.44	4.55	0.95
882-892	T3(T4)	3.73	41.90	8.75	18.3	15.24	0	6.50	4.61	0.97
892-902	T4	6.97	42.99	10.40	16.4	9.56	0	6.25	6.35	1.07
938-946	CNT1	1.56	45.64	7.98	19.14	15.26	0	5.28	4.35	0.79
968-978	CNT1	1.06	44.14	8.98	22.22	13.14	0	5.34	4.38	0.74
978-986	T3(T4)	3.33	44.71	9.57	21.82	6.79	0	5.47	7.53	0.79
986-992	T4	0.71	47.6	7.51	19.68	10.25	0	6.42	6.86	0.97
992-1002	T3(T4)	1.48	46.02	7.68	19.50	11.29	0	6.13	6.97	0.93
1010-1016	T4	2.89	43.69	9.87	19.72	8.98	0	6.84	6.95	1.07
1058-1064	T4	4.88	39.96	9.81	17.46	14.27	0	7.79	4.61	1.20
1090-1098	T4	8.20	38.93	12.53	14.53	10.55	0	6.29	6.92	2.06

(Continues)

(Continuation)

Sample depth (m)	Geochemical type	Normative mineralogy (%)								
		qz	pl	or	di	hy	ol	il	mn	ap
1116-1122	T4	2.75	46.42	9.57	16.92	8.32	0	7.10	7.71	1.20
1150-1158	T4	4.94	40.63	10.22	16.34	15.2	0	6.80	4.63	1.25
1174-1182	T3(T4)	4.06	44.4	13.00	18.6	6.04	0	6.12	6.84	0.93
1182-1188	T4	0.77	45.26	10.93	16.82	11.48	0	7.01	6.68	1.04
1214-1224	T4	4.02	41.45	9.16	18.12	14.78	0	6.95	4.48	1.04
1244-1252	T4	8.28	41.84	10.22	15.02	10.01	0	7.07	6.28	1.27
1272-1280	T4	5.58	41.66	10.11	16.04	13.85	0	7.22	4.32	1.23
1304-1314	ST1	0	50.62	3.66	21.29	13.01	3.49	3.55	3.86	0.51
1324-1332	ST1	1.22	49.08	5.44	20.01	13.79	0	4.06	5.80	0.63
1332-1342	T4	4.17	46.89	8.04	16.73	11.08	0	5.98	6.03	1.07
1352-1362	T4	5.68	43.57	9.87	16.35	10.62	0	6.57	6.18	1.16
1362-1372	ST1	5.27	46.85	7.98	18.6	8.00	0	5.37	7.00	0.93
1406-1416	ST1	2.44	50.43	6.74	19.68	12.13	0	2.68	5.52	0.37
1492-1502	ST1	6.19	44.95	8.92	16.86	13.39	0	3.15	6.00	0.53

Note: Borehole altitude of 514 meters above sea level.

Rare Earth Elements (REE)

The median values for the REE concentrations for each geochemical type are available in Table 6. It is shown in the bivariate plots (Fig. 8 and 9) that the Type 4 rocks have higher concentrations of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho and Er. On the other hand, the pattern of distribution of the heaviest REE (Tm, Yb and Lu) apparently shows no connection with the geochemical types.

The REE spidergram normalized to the chondrite of McDonough and Sun (1995) shows fractionation of the LREE over the HREE for all geochemical types (Fig. 10A), with LREE concentrations of approximately 10 to 60 times the values of the chondrite, whereas the HREE contents correspond to 6 to 20 times the chondrite values. This relative depletion of HREE may be explained by the retention of these elements by residual garnet in the magma source within the mantle, since their partition coefficients for basaltic liquids are approximately 10^{-1} to 10^{-4} times greater in this mineral than for the others (White 2013). This is consistent with data available in the literature (*e.g.* Rocha-Júnior *et al.* 2013).

The La_N vs. Yb_N diagram (Fig. 10B) shows that Yb concentrations compared to the chondrite composition do not vary among the geochemical types, which suggests that the HREE concentrations has not substantially changed during the processes of evolution of the magma and thus it may reflect the original composition of the source. On the other hand, since the contents of the chondrite-normalized La vary among the geochemical types, it may be suggested that the LREE fractionated during the crystallization processes. This may also be observed in the Ce_N vs. $(\text{La}/\text{Yb})_N$ diagram (Fig. 10C), where it is also possible to visualize that the Type 4 rocks have experienced higher degrees of La and Ce fractionation during crystallization than the CNT1 rocks, since Yb concentrations are virtually constant.

In addition, most of the analyzed samples have a slight Eu anomaly, either negative or positive (Fig. 10D). It is also notable that these anomalies apparently do not have any connection with the geochemical types and thus they may reflect local conditions of oxygen fugacity.

Table 6. Median values of each REE calculated for the six geochemical types.

Elem.	Southern Type 1	Central- Northern Type 1	Type 2	Type 3 (CNT1)	Type 3 (T4)	Type 4
La ($\mu\text{g/g}$)	22.00	20.70	30.40	22.70	30.30	35.80
Ce ($\mu\text{g/g}$)	46.25	44.00	62.10	49.60	65.40	78.60
Pr ($\mu\text{g/g}$)	5.26	5.60	8.28	6.21	8.54	9.88
Nd ($\mu\text{g/g}$)	22.00	23.60	34.60	26.10	35.55	42.90
Sm ($\mu\text{g/g}$)	5.08	5.17	7.53	6.19	7.68	9.08
Eu ($\mu\text{g/g}$)	1.48	1.70	2.39	1.92	2.43	2.84
Gd ($\mu\text{g/g}$)	5.29	5.54	7.65	6.87	7.48	8.73
Dy ($\mu\text{g/g}$)	5.22	5.39	6.83	6.59	6.72	7.36
Ho ($\mu\text{g/g}$)	1.15	1.10	1.32	1.43	1.27	1.42
Er ($\mu\text{g/g}$)	3.24	3.10	3.71	4.05	3.47	3.77
Tm ($\mu\text{g/g}$)	0.47	0.45	0.53	0.57	0.48	0.53
Yb ($\mu\text{g/g}$)	2.96	2.80	3.23	3.76	3.05	3.25
Lu ($\mu\text{g/g}$)	0.43	0.42	0.50	0.55	0.42	0.47
$(\text{La}/\text{Yb})_N^*$	4.92	4.76	6.27	4.11	6.59	7.58

*Contents of La and Yb normalized to the chondrite values of McDonough & Sun (1995).

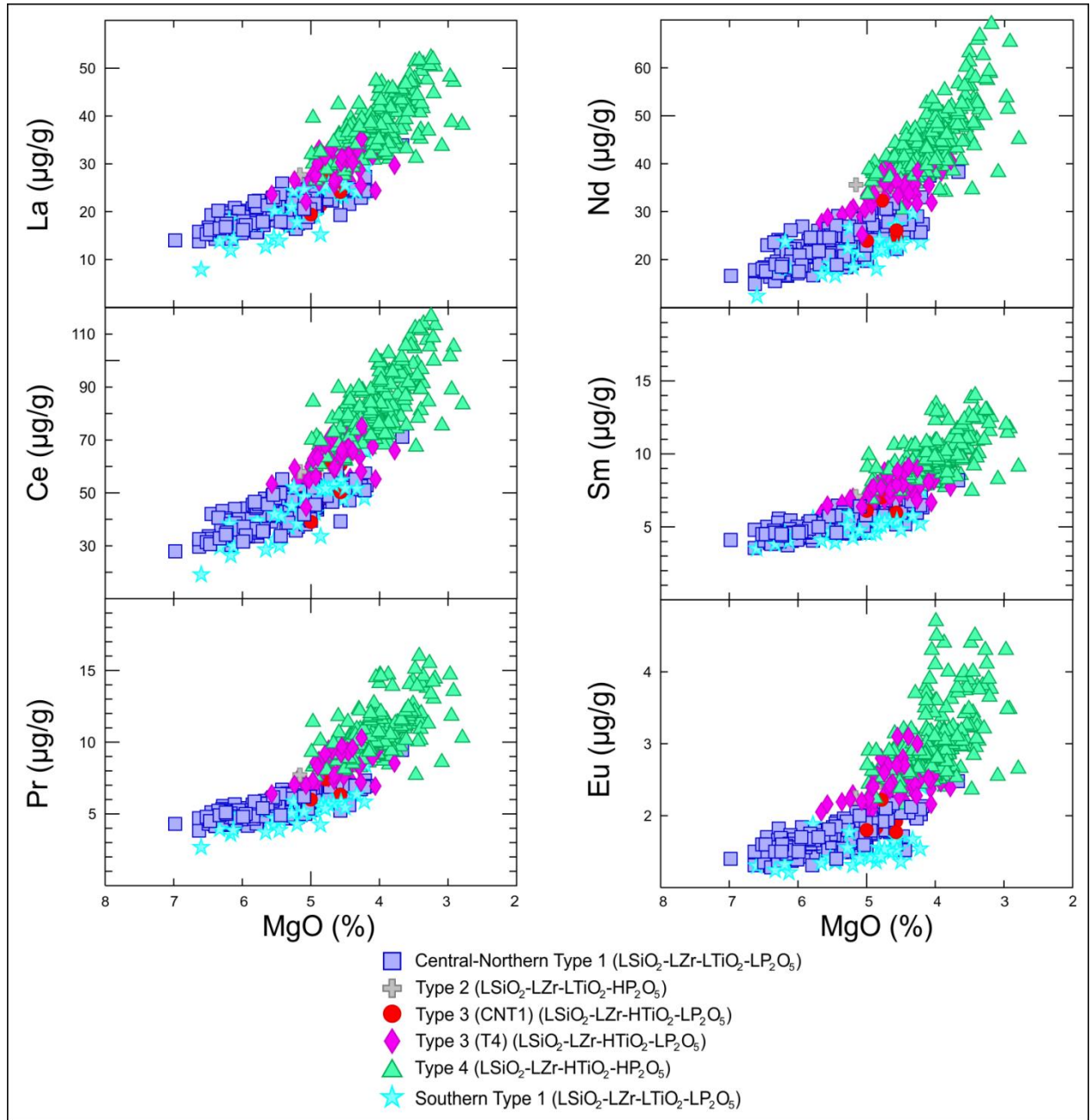


Figure 8. Light rare earth elements (LREE) plotted against MgO .

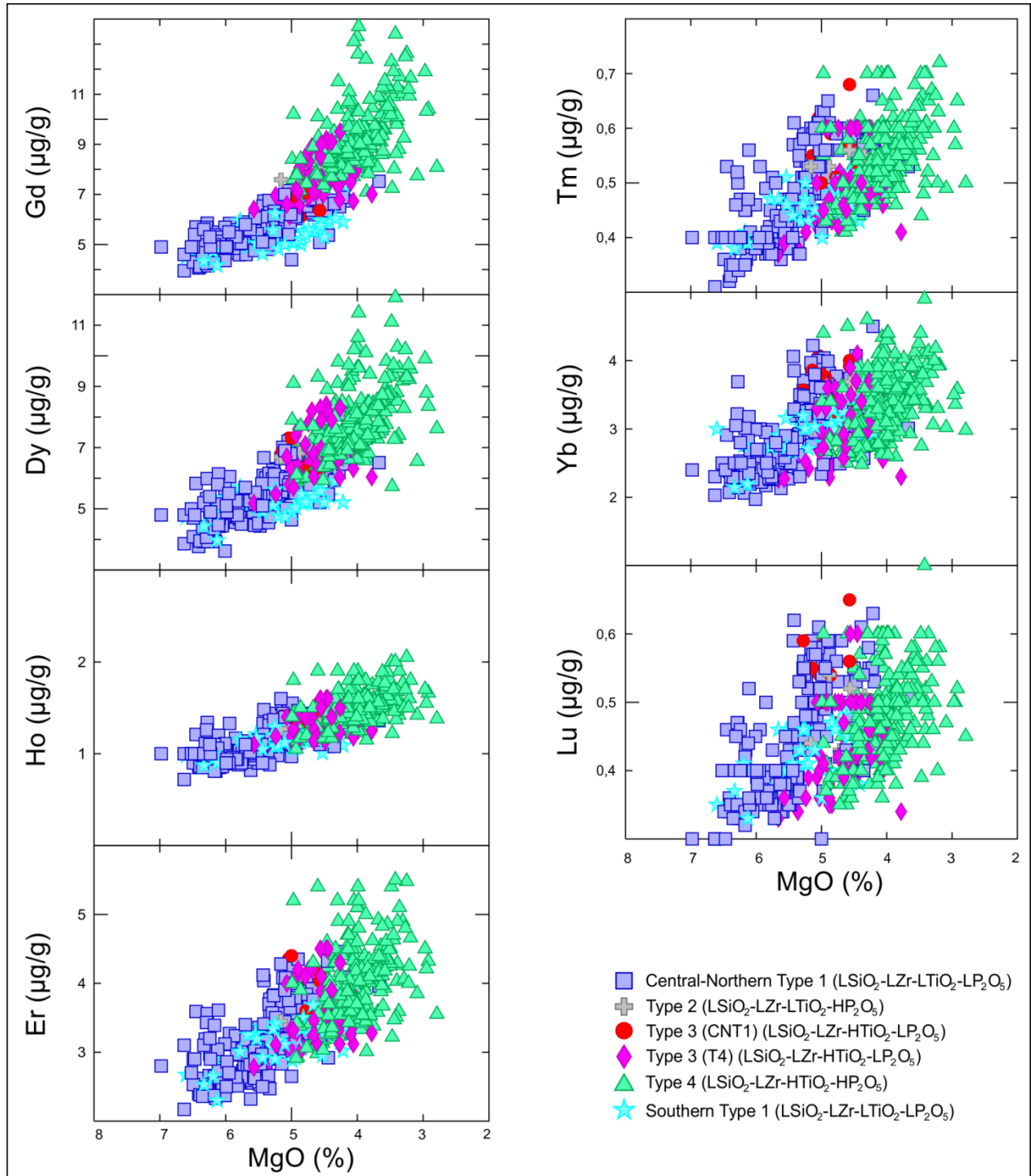


Figure 9. Heavy rare earth elements (HREE) plotted against MgO.

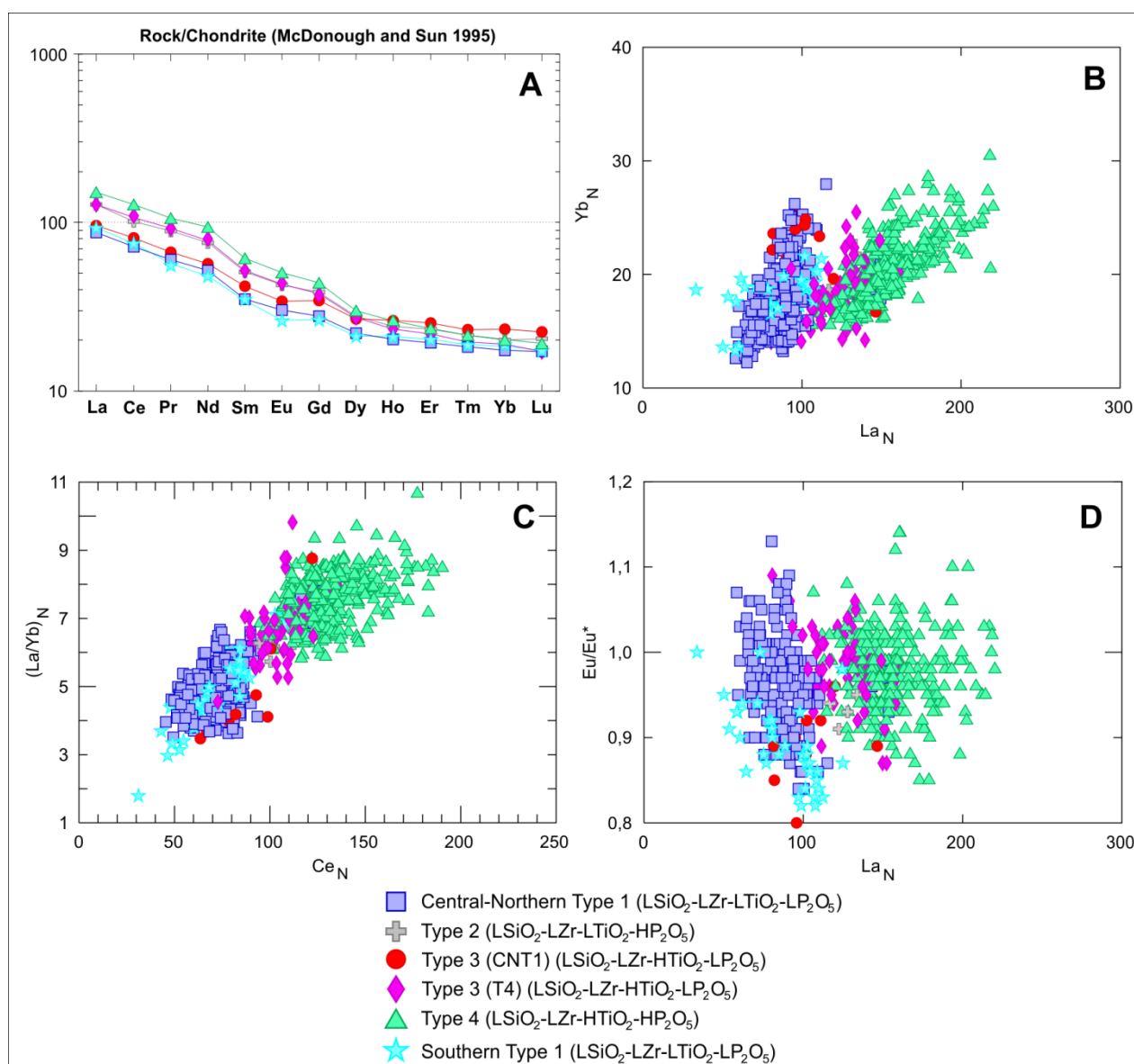


Figure 10. (A) Chondrite-normalized REE spidergram (McDonough and Sun 1995); (B) La_N vs. Yb_N diagram; (C) Ce_N vs. $(La/Yb)_N$ diagram; (D) La_N vs. $(Eu/Eu^*)_N$ diagram. The REE contents were also normalized to the chondrite of McDonough and Sun (1995).

HIGH RESOLUTION CHEMOSTRATIGRAPHY

The chemostratigraphic profiles were prepared in order to show more clearly the distribution of some elements throughout the NE-SW section. The elements TiO₂, Nb and La were arbitrarily chosen to represent the incompatible elements (Fig. 11, Fig. 12 and Fig. 13, respectively), whereas MgO, Cr and Ni were selected among the compatible ones (Fig. 14, Fig. 15 and Fig. 16, respectively).

At first, it is important to note the sharp geochemical boundary between the Southern and the Central-Northern subprovince for all of these elements, as it has already been stated by Licht and Lima (2014b). This kind of contact between the ST1 the Type 4 rocks and the distinct trends and patterns formed on the variation diagrams and on the spidergrams previously shown reinforces the idea that these two subprovinces were formed by at least two distinct magmatic sources. On the other hand, although the Type 4 rocks are enriched in incompatible elements and the CNT1 rocks have higher concentrations of compatible elements, the geochemical boundary between them is usually gradual. This may indicate that they were formed by a common magmatic source, even though the parental magma might have been subjected to distinct processes intrinsic to the evolution of this system. Furthermore, it seems unusual that these lavas enriched in incompatible elements erupted first than the most primitive ones. This apparent “inverted” pattern of the volcanic pile could be explained by several factors and different theories. If this enrichment in incompatible elements simply resulted from differentiation processes, it seems likely that these batches of evolved magma would correspond to the top of the magmatic reservoir. Therefore, these portions of the magma would have erupt first and then the deeper parts of this reservoir would have erupt later, producing more primitive magmas at the top of the volcanic sequence.

This pattern observed in the Central-Northern Subprovince might also have resulted from the interaction between the magma and the continental crustal. Considering the thickness of about 40 km for the crust in the Paraná Basin region (Assumpção *et al.* 2002, Chulick *et al.* 2013,

Mariani *et al.* 2013), it seems unlikely that it has barely modified the original composition of the magma source during its ascent. If the compositional differences observed between Type 4 and the CNT1 rocks are attributed to the evolution of the magmatic system during its rising through the continental crust, this would indicate that the magma ascent may have been hampered during the first stages of volcanism, probably because the conduits were not established yet. Thus, once the conduits have become well-established and unobstructed, the magma would have probably been less subjected to contamination processes during its ascent, resulting in more primitive lava flows at the top of the volcanic sequence. Although this hypothesis seems plausible in general terms, studies based on isotopic ratios (*e.g.* Sr, Nd, Pb) suggest that these contamination processes have only affected the southernmost portions of the PIP, while the rocks from the northern regions were not systematically affected by them (Petrini *et al.* 1986, Piccirillo *et al.* 1988, Cordani *et al.* 1988, Marques *et al.* 1989 and Marques *et al.* 1999). In addition, the enrichment of some elements such as Rb, Th, U and Cs seen in the basaltic rocks from the Southern Subprovince and the large volume of acid volcanic rocks generated in this part of the PIP (Bellieni *et al.* 1986, Piccirillo *et al.* 1988, Nardy *et al.* 2008) are also consistent with this proposal.

Even though the present isotopic data point to the absence of or little crustal contamination for the Central-Northern Subprovince, an important feature should also be considered. Licht (2012) has described several occurrences of volcanoclastic rocks in the southwestern portion of the state of Paraná and has highlighted the importance that explosiveness might have played during the formation of these deposits in this portion of the PIP. Considering the geological complexity of the Paraná Basin, this author also stated that the interaction between the aquifer systems present in the sedimentary sequence that fills this basin and the ascending basic magma would trigger high energy eruptions, suggesting that these volcanoclastic rocks would be formed by hydrovolcanic processes. Although the origin of these deposits is still a matter of discussion, studies linking these explosive events and their effects on the chemical composition of the lavas would also be highly recommended.

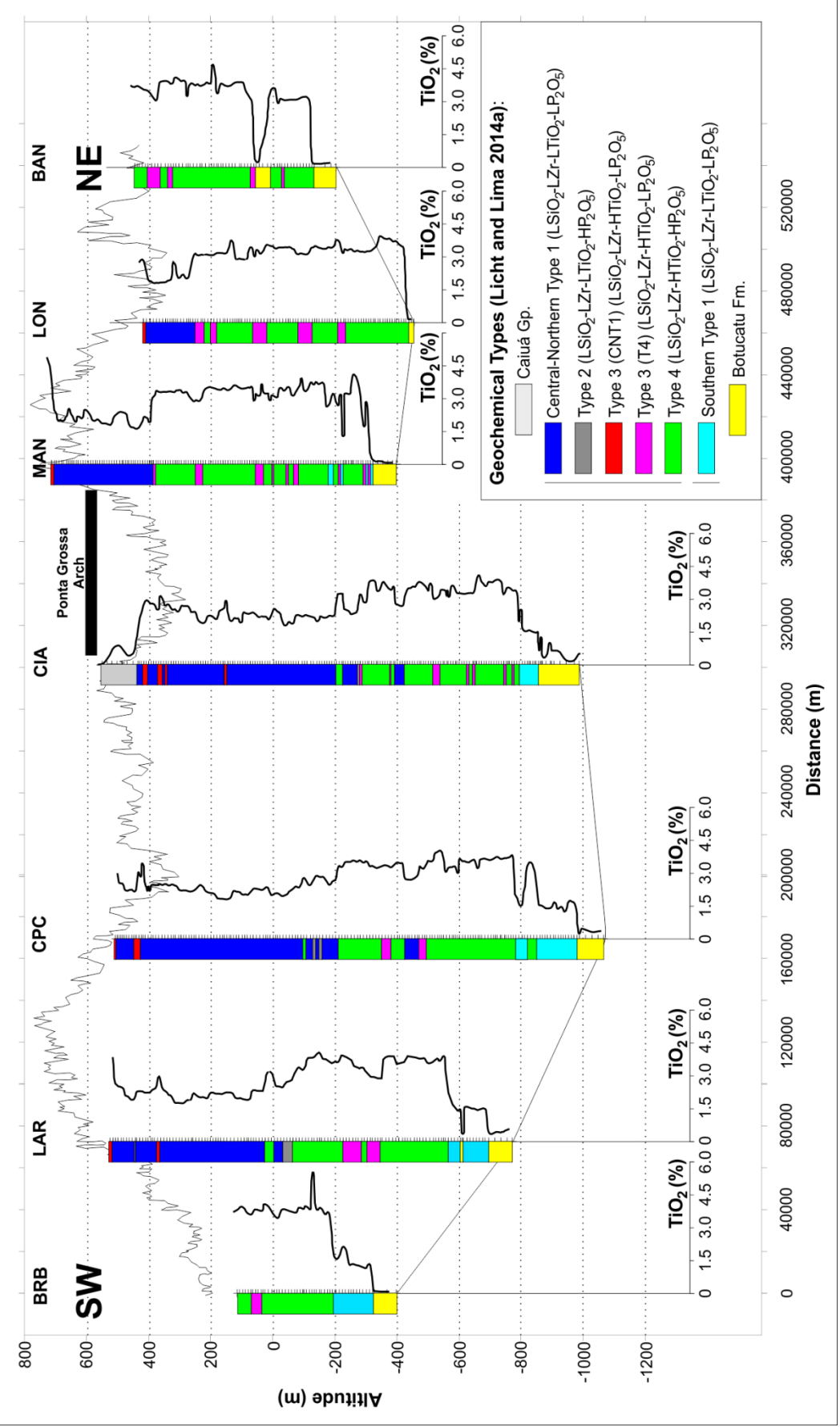


Figure 11. High-resolution chemostratigraphy of TiO_2 .

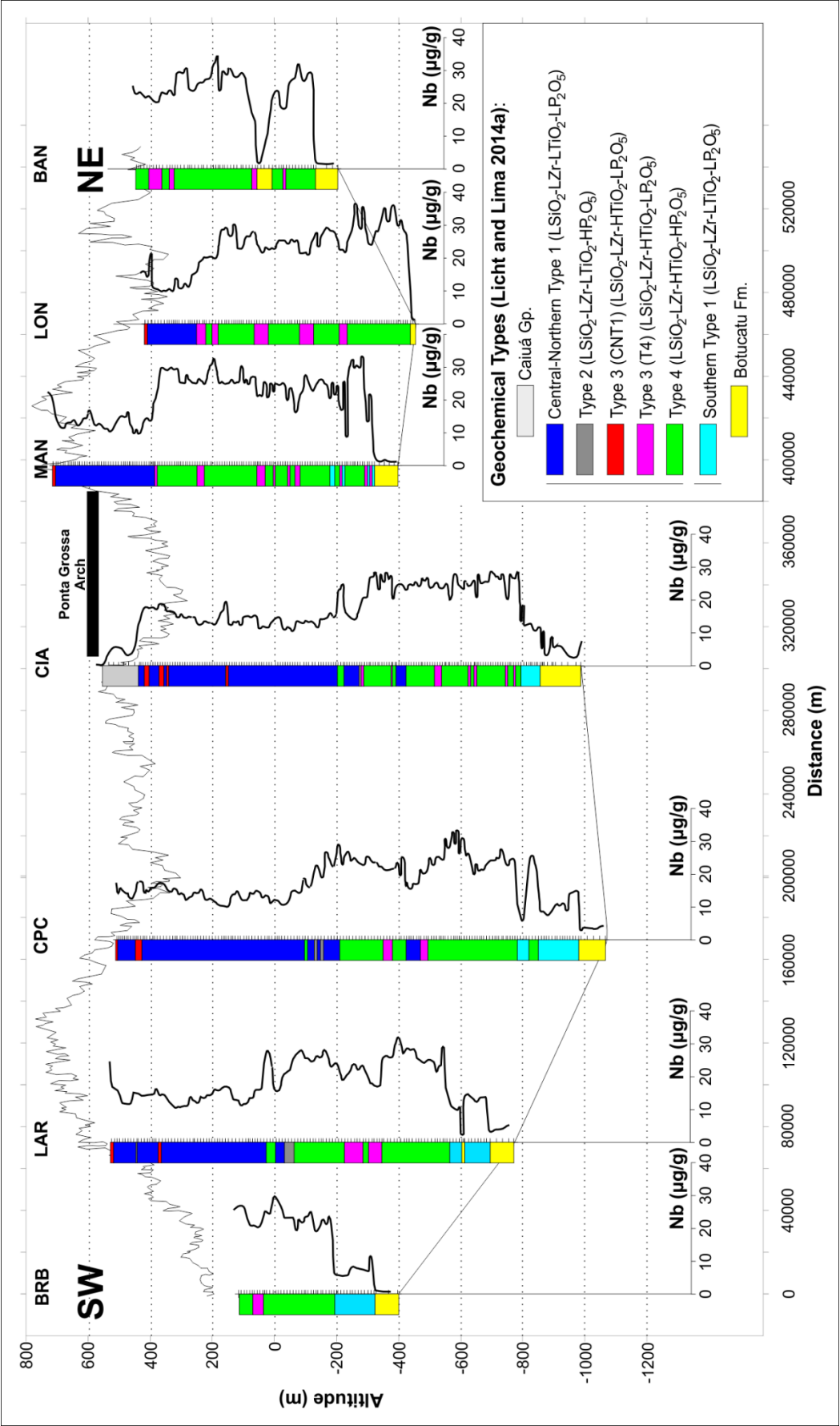


Figure 12. High-resolution chemostratigraphy of Nb.

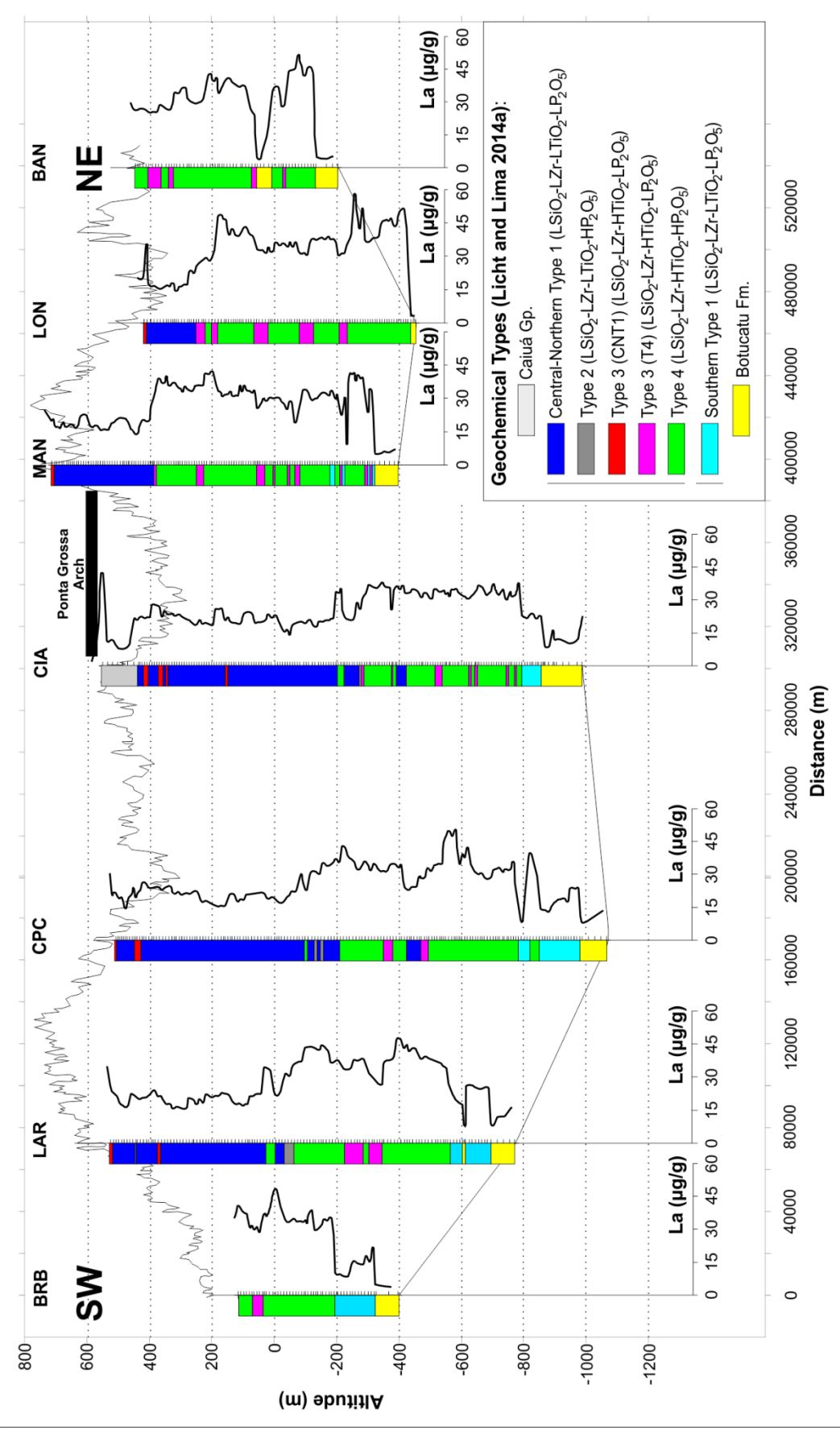


Figure 13. High-resolution chemostratigraphy of La.

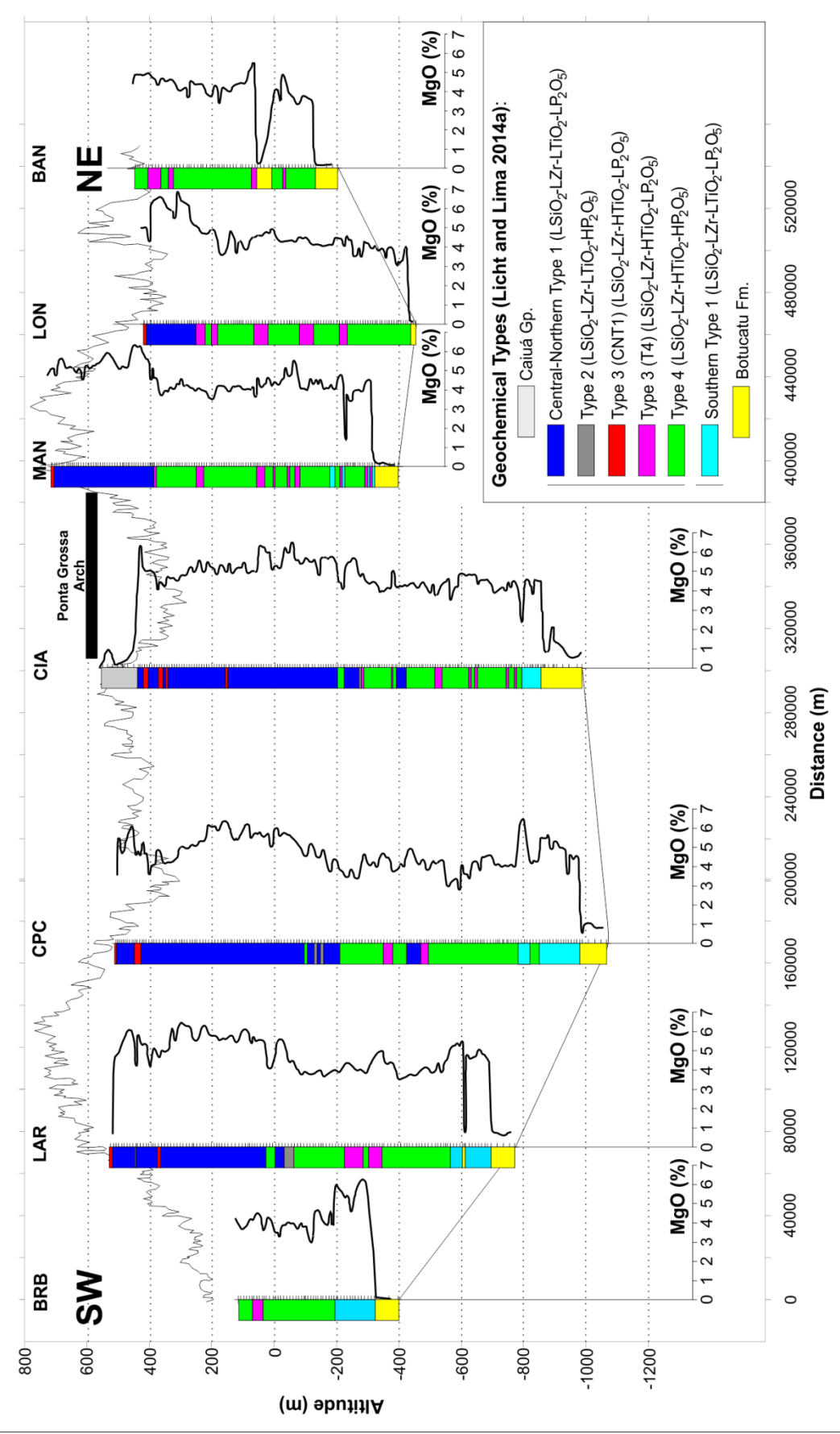


Figure 14. High-resolution chemostratigraphy of MgO.

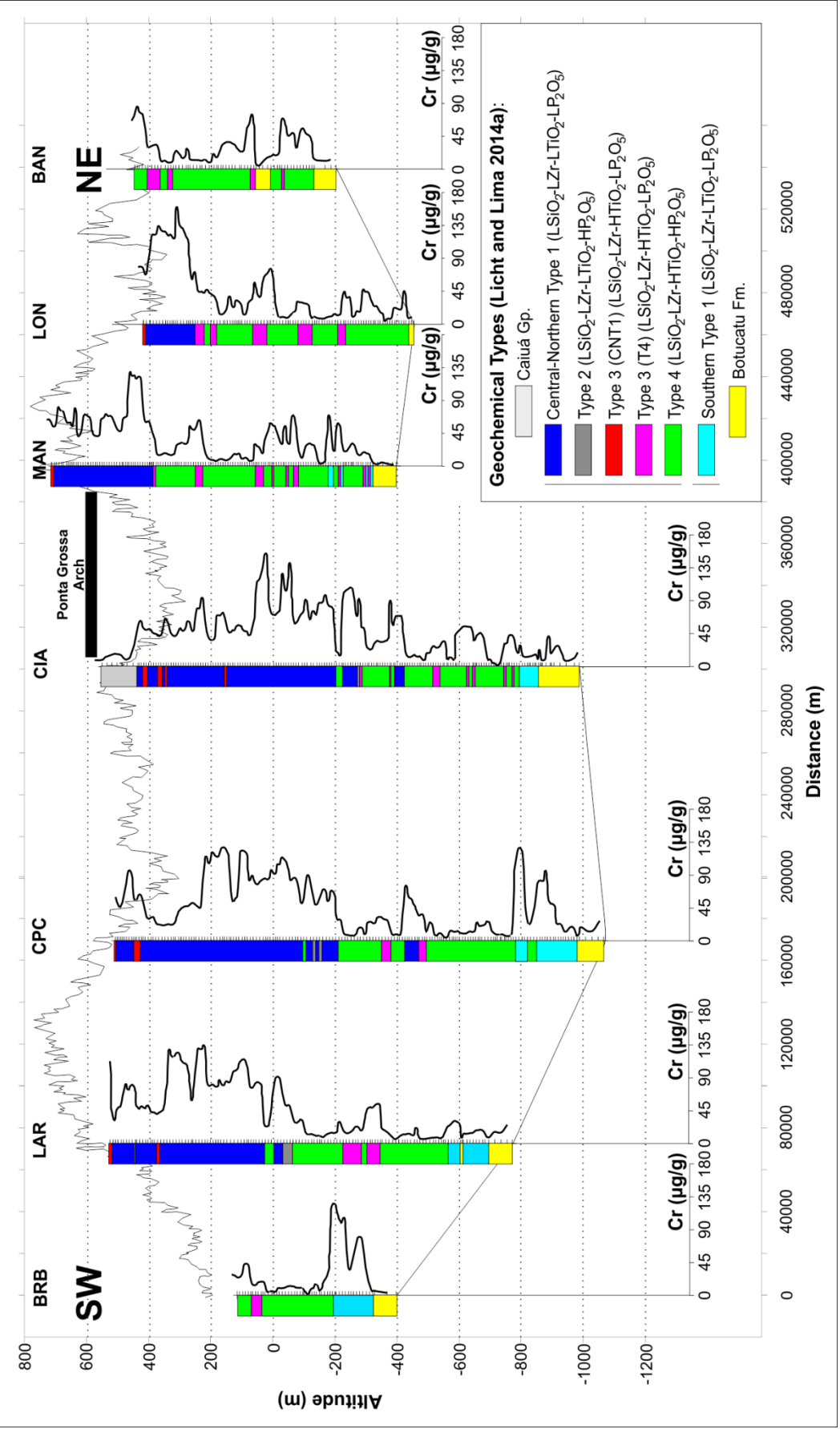


Figure 15. High-resolution chemostratigraphy of Cr.

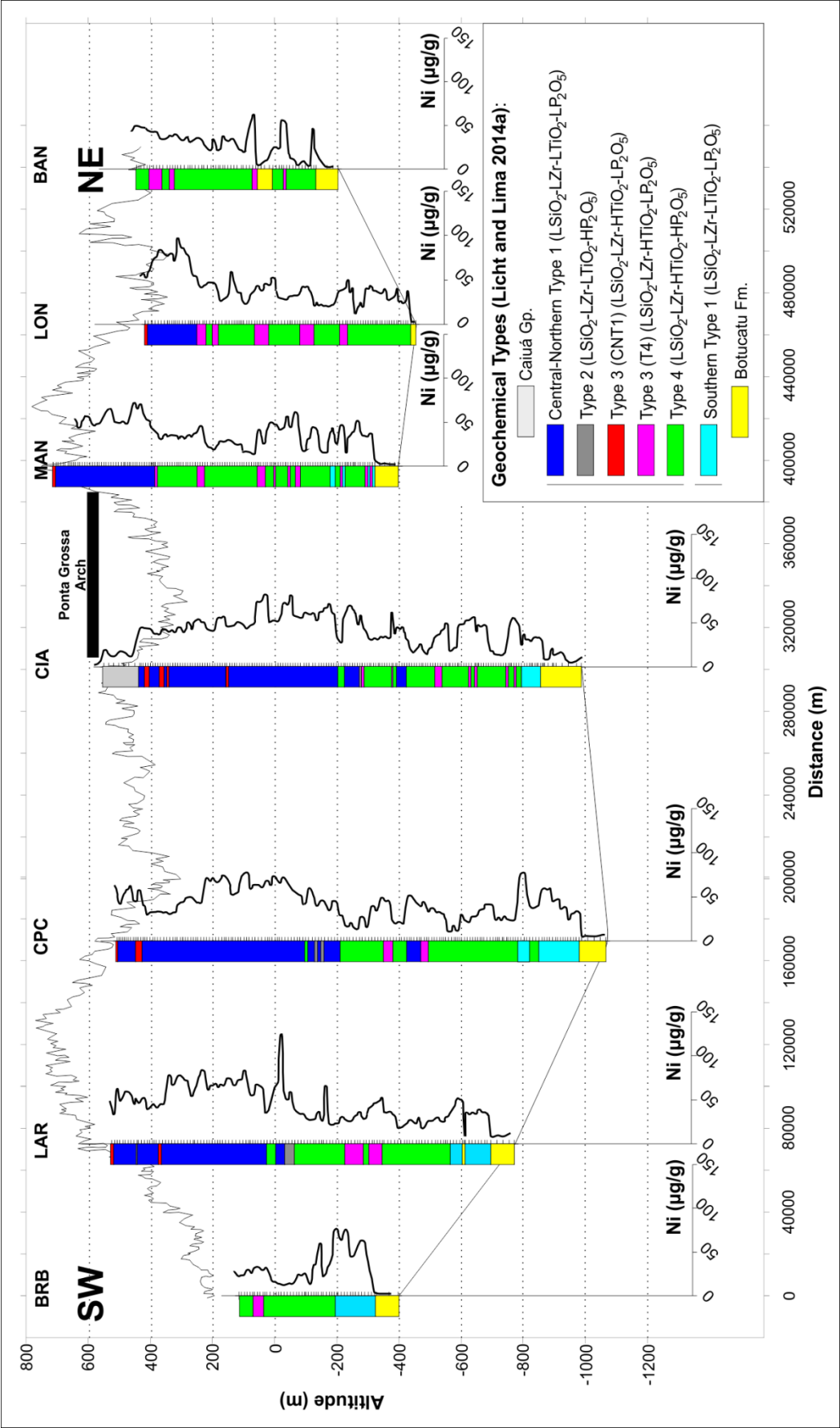


Figure 16. High-resolution chemostratigraphy of Ni.

CONCLUDING REMARKS

The new classification system adopted by Licht and Lima (2014a) and its sharp division between the subprovinces have led to new interpretations on the Paraná-Etendeka Igneous Province. According to these authors, the Southern Subprovince is essentially constituted of Type 1 rocks ($\text{LSiO}_2\text{-LZr-LTiO}_2\text{-LP}_2\text{O}_5$), whereas the Central-Northern Subprovince is composed of Type 4 and Type 3 rocks ($\text{LSiO}_2\text{-LZr-HTiO}_2\text{-HP}_2\text{O}_5$ and $\text{LSiO}_2\text{-LZr-HTiO}_2\text{-LP}_2\text{O}_5$, respectively) at the base and of Type 1, Type 2 and Type 3 rocks at the uppermost portions ($\text{LSiO}_2\text{-LZr-LTiO}_2\text{-LP}_2\text{O}_5$, $\text{LSiO}_2\text{-LZr-LTiO}_2\text{-HP}_2\text{O}_5$ and $\text{LSiO}_2\text{-LZr-HTiO}_2\text{-LP}_2\text{O}_5$, respectively).

It has been shown in the variation diagrams, spidergrams and chemostratigraphic sections that the rocks from the Southern Subprovince have distinct geochemical features and patterns from those from the Central-Northern Subprovince. The Southern Type 1 (ST1) samples have higher concentrations of SiO_2 , Na_2O , Al_2O_3 , Rb, Li, Cs, Th, and U, and lower contents of TiO_2 , P_2O_5 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$, Cu, Nb, Hf, Sr, V and Zr than the Type 4 and the Central-Northern Type 1 (CNT1) rocks. Some authors (*e.g.* Petrini *et al.* 1986, Piccirillo *et al.* 1988, Marques *et al.* 1989, Marques *et al.* 1999) have already discussed about some of these compositional variations between the rocks from the southern and the northernmost portions of the PIP and they have proposed that these rocks might have been generated from a heterogeneous lithospheric mantle.

Chemical differences within the Central-Northern Subprovince have also been recognized in this research. The rocks at the base of the volcanic sequence (Type 2, Type 3 (T4) and Type 4 samples) have the highest concentrations of SiO_2 , TiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Ba, F, Hf, Nb, Rb, Sr, Th, U, Y, Zr and REE, while the rocks from the top (Type 3 (CNT1) and CNT1 samples) are relatively enriched in Al_2O_3 , CaO, Co, Cr, Cu, Ni, Pd and Pt. A brief discussion was held regarding this apparent “inversion” of the volcanic pile chemostratigraphy and some considerations were made. If it is assumed that these rocks enriched in incompatible elements have been formed solely by differentiation processes of the basic magma, then these lavas at the

base of the sequence would probably have corresponded to the top of the magma reservoir. The following evolution of this system would result in the eruption of deeper batches of magma, which would produce more primitive lavas at the top of the volcanic sequence. Therefore, it is possible to admit that the basic magma would be enriched in TiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Li, Cs, Rb, Ba, Th, U, Nb, Ta, Zr, Hf, Sn, Mo, Zn, Ga, Y, Sr and Cu and would also be depleted in MgO, CaO, V, Co, Sc, Ni and Cr along this process.

Nevertheless, although this may seem plausible, some constraints must be considered by adopting such a simple model, since different and complex processes may have developed several superimposed features on the chemical composition of these lavas.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge the Board of MINEROPAR – Serviço Geológico do Paraná (State of Paraná Geological Survey) for the chemical analyses and for authorizing the use of the geochemical database and Leila Soares Marques for the discussions. The first author would also like to acknowledge CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Brazilian Federal Agency for the Support and Evaluation of Graduate Education) for granting the Masters scholarship.

REFERENCES

- Assumpção M., James D., Snoke A. 2002. Crustal thickness in SE Brazilian Shield by receiver function analysis: Implications for isostatic compensation. *Journal of Geophysical Research*, **107**(1):1-14.
- Bellieni G., Comin-Chiaramonti P., Marques L.S., Melfi A.J., Nardy A.J.R., Papatrechas C., Piccirillo E.M., Roisenberg A., Stolfa D. 1986. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. *Journal of Petrology*, **24**(4):915-944.

Bellieni G., Comin-Chiaramonti P., Marques L.S., Melfi A.J., Piccirillo E.M., Nardy A.J.R., Roisenberg A. 1984. High- and low-TiO₂ flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahrbuch Mineralogie*, **150**(3):273-306.

Bellieni G., Piccirillo E.M., Comin-Chiaramonti P., Melfi A.J., Da Roit P. 1988. Mineral chemistry of continental stratoid volcanics and related intrusives from the Paraná Basin (Brazil). In: Piccirillo E.M., Melfi, A.J. (eds.) *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin*. Inst. Astron. Geofísico, Universidade de São Paulo, p. 73-92.

Chulick G.S., Detweiler S., Mooney W.D. 2013. Seismic structure of the crust and uppermost mantle of South America and surrounding oceanic basins. *Journal of South American Earth Sciences*, **42**:260-276.

Cordani U.G., Civetta L., Mantovani M.S.M., Petrini R., Kawashita K., Hawkesworth C.J., Taylor P., Longinelli A., Cavazzini G., Piccirillo E.M. 1988. Isotope geochemistry of flood volcanics from the Paraná Basin (Brasil). In: Piccirillo E.M., Melfi, A.J. (eds.) *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin*. Inst. Astron. Geofísico, Universidade de São Paulo, p. 157-178.

De La Roche H., Leterrier P., Grandclaude P., Marchal M. 1980. A classification of volcanic and plutonic rocks using R₁R₂-diagram and major elements analyses. Its relationships with current nomenclature. *Chemical Geology*, **29**:183-210.

Ernesto M., Marques L.S., Piccirillo E.M., Molina E.C., Ussami N., Comin-Chiaramonti P., Bellieni G. 2002. Paraná Magmatic Province-Tristan da Cunha plume system: fixed versus mobile plume, Petrogenetic considerations and alternative heat sources. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **118**:15-36.

Frank H.T., Gomes M.E.B., Formoso M.L.L. 2009. Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. *Pesquisas em Geociências*, **36**(1):49-57.

Guimarães D. 1933. Província magmática do Brasil Meridional. Instituto Geológico e mineralógico do Brasil, Boletim nº64, Rio de Janeiro, 76p.

Irvine T.N. & Baragar W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **8**:523-548.

Le Maître R. W. 1989. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms: Recommendations of the IUGS Commission on the Systematics of Igneous Rocks*. Oxford: Blackwell. 193 p.

Leinz V. 1949. Contribuição à geologia dos derrames basálticos do sul do Brasil. *Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Boletim 103, Geologia*, **5**:1-61.

Licht O.A.B. 2012. *Estudo de produtos hidrovulcânicos no sudoeste do Paraná*. MINEROPAR, Curitiba, 192 p. Available at <http://www.mineropar.pr.gov.br/>. Access Dec, 20th, 2015.

Licht O.A.B., Arioli E.E. 2012. Statistic behavior of major and minor elements in basic, intermediate and acidic rocks of the Serra Geral Formation and Arapey Group, Paraná Large Igneous Province, South America. *Pesquisas em Geociências*, **39**(3):247-267.

Licht O.A.B, Lima E.F. 2014a. A associação dos gaps de Si-Zr-Ti-P na subdivisão das rochas da Província Ígnea do Paraná. 47º Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, p. 334.

Licht O.A.B, Lima E.F. 2014b. Estratigrafia das rochas básicas e intermediárias da porção central da Província Ígnea do Paraná – Geoquímica, morfologia dos derrames e texturas. 47º Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, p. 333.

Mantovani M.S.M., Marques L.S., de Sousa M.A., Civetta L., Atalla L., Innocenti F. 1985. Trace elements and Strontium Isotope Constraints on the Origin and Evolution of Paraná Continental Flood Basalts of Santa Catarina State (Southern Brazil). *Journal of Petrology*, **26**:187–209.

Mantovani M.S.M., Peate D.W., Hawkesworth C.J. 1988. Geochemical stratigraphy of Paraná Continental Flood Basalts: a contribution from borehole samples. In: Piccirillo E.M., Melfi, A.J. (eds.) *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin*. Inst. Astron. Geofísico, Universidade de São Paulo, p. 15-24.

Mariani P., Braitenberg C., Ussami N. 2013. Explaining the thick crust in Paraná basin, Brazil, with satellite GOCE gravity observations. *Journal of South American Earth Sciences*, **45**:209–223.

Marques L.S., Dupré B., Piccirillo E.M. 1999. Mantle source compositions of the Paraná Magmatic Province (southern Brazil): evidence from trace element and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry. *Journal of Geodynamics*, **28**:439-458.

Marques L.M., Piccirillo E.M., Melfi A.J., Comin-Chiaramonti P., Bellieni G. 1989. Distribuição de terras raras e outros elementos traços em basaltos da Bacia do Paraná (Brasil Meridional). *Geochimica Brasiliensis*, **3**(1):33-50.

McDonough W.F. & Sun S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, **120**:223–253.

Middlemost E.A.K. 1989. Iron oxidation ratios, norms and the classification of volcanic rocks. *Chemical Geology*, **77**:19-26.

Nardy A.J.R., Machado F.B., Oliveira M.A.F. 2008. As rochas vulcânicas mesozóicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas. *Revista Brasileira de Geociências*, **38**(1):178-195.

Peate D.W. 1989. Stratigraphy and petrogenesis of the Paraná Continental Flood Basalts, Southern Brazil. PhD thesis, Department of Earth Sciences, The Open University, Milton Keynes, 359 p.

Peate D.W., Hawkesworth C.J., Mantovani M.S.M. 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, **55**:119-139.

Peate D.W., Mantovani M.S.M., Hawkesworth C.J. 1988. Geochemical stratigraphy of the Paraná Continental Flood Basalts: borehole evidence. *Revista Brasileira de Geociências*, **18**(2):212-221.

Petrini R., Civetta L., Piccirillo E.M., Bellieni G., Comin-Chiaramonti P., Marques L.S., Melfi A.J. 1987. Mantle Heterogeneity and Crustal Contamination in the Genesis of Low-Ti Continental Flood Basalts from the Parana Plateau (Brazil): Sr-Nd Isotope and Geochemical Evidence. *Journal of Petrology*, **28**(4):701-726.

Piccirillo E.M., Comin-Chiaramonti P., Melfi A.J., Stolfa D., Bellieni G., Marques L.S., Giaretta A., Nardy A.J.R., Pinese J.P.P., Raposo M.I.B., Roisenberg A. 1988. Petrochemistry of continental flood basalt-rhyolite suites and related intrusives from the Paraná Basin (Brazil). In: Piccirillo E.M., Melfi, A.J. (eds.) *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin*. Inst. Astron. Geofísico, Universidade de São Paulo, p. 107-156.

Renne P.R., Ernesto M., Pacca I.G., Coe R.S., Glen J.M., Prévot M., Perrin M. 1992. The age of Paraná Flood Volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary. *Science*, **258**(5084):975-979.

Rocha-Júnior E.R.V., Marques L.S., Babinski M., Nardy A.J.R., Figueiredo A.M.G., Machado F.B. 2013. Sr-Nd-Pb isotopic constraints on the nature of the mantle sources involved in the genesis of the high-Ti tholeiites from northern Paraná Continental Flood Basalts (Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*, **46**:9-25.

Rocha-Júnior E.R.V., Puchtel I.S., Marques L.S., Walker R.J., Machado F.B., Nardy A.J.R., Babinski M., Figueiredo A.M.G. 2012. Re-Os isotope and highly siderophile element systematics of the Paraná continental flood basalts (Brazil). *Earth and Planetary Science Letters*, **337-338**:164-173.

Rüegg N.R. 1975. *Modelos de variação química na província basáltica do Brasil Meridional. Características de teor, distribuição geográfica e diferenciação*. Habilitation thesis, Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 214 p.

Rüegg N.R. 1969. *Aspectos geoquímicos, mineralógicos e petrográficos de rochas basálticas da Bacia do Paraná*. PhD thesis, Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 171 p.

Stewart K., Turner S., Kelley S., Hawkesworth C., Kirstein L., Mantovani M. 1996. 3-D, ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology in the Paraná continental flood basalt province. *Earth and Planetary Science Letters*, **143**:95-109.

Thiede D.S., Vasconcelos P.M. 2010. Paraná flood basalts: Rapid extrusion hypothesis confirmed by new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ results. *Geology*, **38**(8):747-750.

White W.M. 2013. *Geochemistry*. Oxford, Wiley-Blackwell, 672 p.

7.3 MATRIZES DE CORRELAÇÃO

As matrizes de correlação foram confeccionadas com o intuito de aproveitar as informações que um banco de dados geoquímico multielementar pode oferecer, mostrando as relações existentes entre cada par de elementos químicos. Elas são importantes, pois podem revelar informações sobre a petrogênese das rochas, em especial quanto ao padrão de distribuição dos elementos traço e ultra-traço. Essas matrizes estão apresentadas por tipo geoquímico nos apêndices VI, VII e VIII.

7.3.1 Diagramas de correlação

Os diagramas de correlação são uma forma gráfica de se apresentar as matrizes de correlação. Eles mostram cada variável analítica ligada a todas as outras do banco de dados à qual ela possui correlação positiva, sendo que a intensidade da correlação é mostrada por cores que representam diferentes intervalos.

Devido à grande quantidade de elementos químicos analisados, foi feita uma tentativa de separar os elementos químicos em diagramas de compatíveis e incompatíveis (em relação ao magma básico). Ainda assim, alguns elementos foram representados em ambos os diagramas, visto que possuem correlação tanto com elementos compatíveis quanto incompatíveis.

7.3.1.1 Elementos compatíveis

Analisando as rochas do Tipo 1 Sul, Tipo 4 e Tipo 1 Centro-Norte separadamente, percebe-se que elas possuem claras diferenças composicionais. As figuras 46, 47 e 48 a seguir mostram diagramas de correlação para r maior que +0,400 e o Quadro 7 mostra

as associações geoquímicas determinadas a partir do grau de correlação entre os elementos químicos analisados.

Dentre esses três tipos geoquímicos, o Tipo 4 é o que mais se destaca, pois ele apresenta características bem distintas em relação aos outros dois. Percebe-se primeiramente que a correlação entre os compatíveis para as rochas do Tipo 4 é relativamente mais fraca do que para as rochas do Tipo 1 Sul e do Tipo 1 Centro-Norte.

Além disso, como já mencionado no artigo (Item 7.2), elementos como o $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$ e o TiO_2 apresentam maiores afinidades com os compatíveis para esse tipo geoquímico, enquanto que para os outros dois tipos eles possuem maior afinidade com os incompatíveis. Essa relação pode ser um reflexo da preferência do elemento em questão a estar particionado em uma determinada fase mineral. Nesse caso em especial foi proposto que o $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$ e o TiO_2 entrariam preferencialmente na estrutura do piroxênio (já que possuem correlação positiva com o MgO), enquanto que para os outros dois tipos esses elementos entrariam preferencialmente na estrutura de óxidos de Fe e Ti.

Outro elemento com padrão distinto para as rochas do Tipo 4 é o Al_2O_3 . Ele possui maior afinidade com elementos como Na_2O , Ga e Sr, embora os coeficientes de correlação sejam relativamente pequenos (Apêndice VII). Essa relação pode indicar que o Al_2O_3 entraria principalmente nos plagioclásios mais sódicos.

Por outro lado, o Al_2O_3 apresenta maior afinidade com MgO , CaO , Pd e Sc para as rochas do Tipo 1 Sul, apresentando coeficientes de correlação moderados (Apêndice VI). Embora o Al_2O_3 esteja comumente presente em maior quantidade nos plagioclásios, a sua afinidade com esses elementos e o coeficiente de partição de Sc para basaltos (White 2013) pode indicar que ele também deve estar presente em certas quantidades na estrutura dos clinopiroxênios. Essa situação é semelhante para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte, pois o Al_2O_3 apresenta correlações moderadas a fortes com MgO , CaO , Ni, Cr, Pt, Co e Sr (Apêndice VIII).

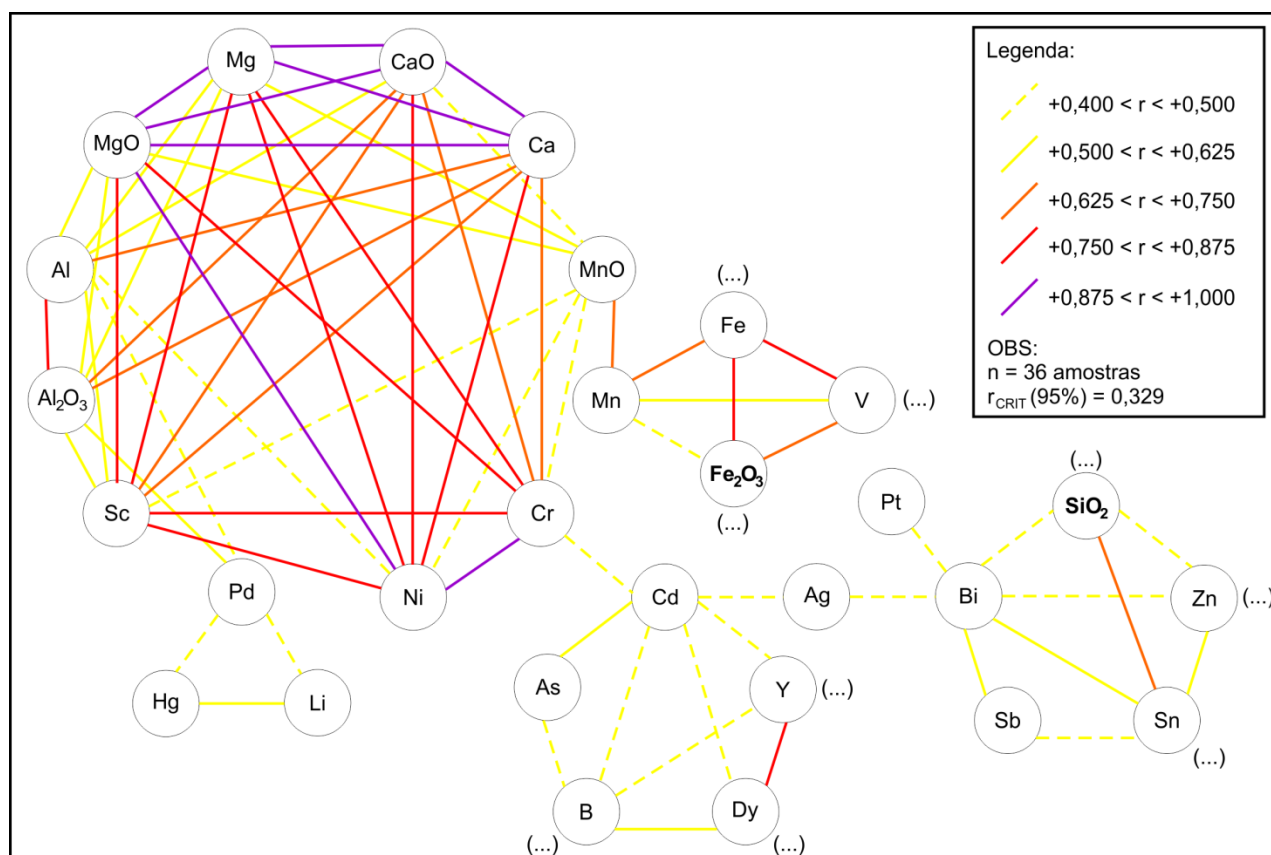


Figura 46 – Diagrama de correlação entre os compatíveis para as rochas do Tipo 1 Sul (LSi-LZr-LTi-LP). OBS: As concentrações de Al, Mg, Ca, Fe e Mn são referentes aos valores quantificados por ICP-MS. Eles foram utilizados nos diagramas de correlação com o intuito de mostrar as semelhanças e diferenças existentes entre as técnicas analíticas aplicadas. O símbolo “(...)” na terminação de um elemento indica que existem outros elementos ao qual ele se correlaciona, apresentado no diagrama de correlação entre os incompatíveis. Os coeficientes de correlação entre os elementos estão presentes no Apêndice VI.

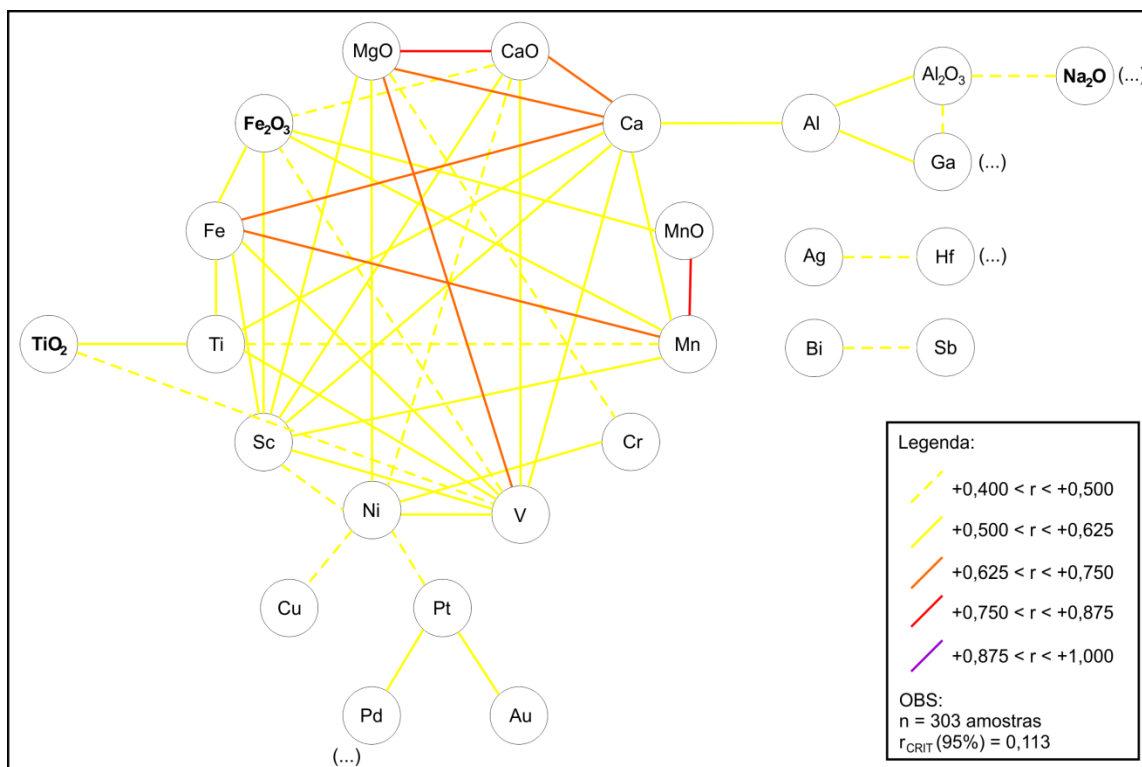


Figura 47 – Diagrama de correlação entre os compatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP). OBS: As concentrações de Al, Ca, Fe, Mn e Ti são referentes aos valores quantificados por ICP-MS. Eles foram utilizados nos diagramas de correlação com o intuito de mostrar as semelhanças e diferenças existentes entre as técnicas analíticas aplicadas. O símbolo “(...)” na terminação de um elemento indica que existem outros elementos ao qual ele se correlaciona, apresentado no diagrama de correlação entre os incompatíveis. Os coeficientes de correlação entre os elementos estão presentes no Apêndice VII.

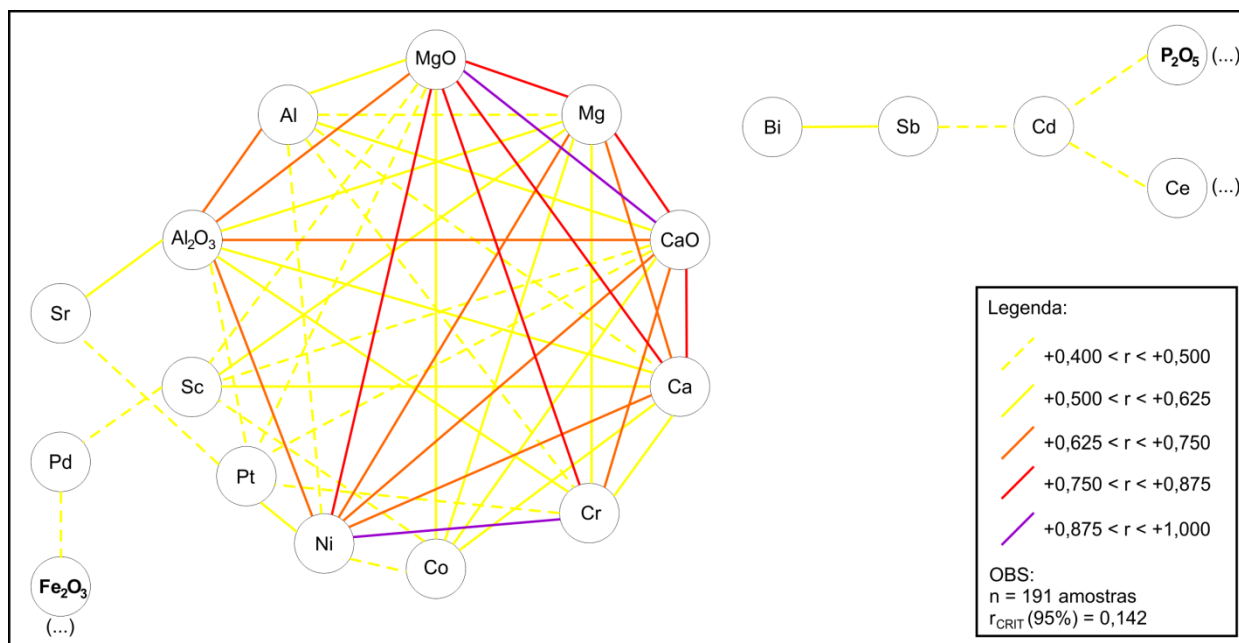


Figura 48 – Diagrama de correlação entre os compatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP). OBS: As concentrações de Al, Ca e Mg são referentes aos valores quantificados por ICP-MS. Eles foram utilizados nos diagramas de correlação com o intuito de mostrar as semelhanças e diferenças existentes entre as técnicas analíticas aplicadas. O símbolo “(...)” na terminação de um elemento indica que existem outros elementos ao qual ele se correlaciona, apresentado no diagrama de correlação entre os incompatíveis. Os coeficientes de correlação entre os elementos estão presentes no Apêndice VIII.

Quadro 7 – Associações geoquímicas de elementos compatíveis estabelecidas a partir da correlação entre os elementos químicos ($r > +0,400$).

Tipo geoquímico	Associação geoquímica
Tipo 1 Sul (LSi-LZr-LTi-LP)	Al ₂ O ₃ (Al)-CaO (Ca)-MgO (Mg)-Ni-Cr-Sc
	Pd-Hg-Li
	Fe ₂ O _{3(total)} (Fe)-V-MnO (Mn)
	Cd-As-B-Dy-Y
	Cd-Ag-Bi
	Bi-Pt
	Bi-Sb-Sn-Zn-SiO ₂
Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP)	MgO (Mg)-CaO (Ca)-Fe ₂ O _{3(total)} (Fe)-MnO (Mn)-V-Sc
	TiO ₂ (Ti)-Fe-Ca-V
	MgO-Ni-Cr
	MgO-Ni-V
	Ni-Pt-Pd-Au
	Ni-Cu
	Al ₂ O ₃ (Al)-Na ₂ O-Ga
	Ag-Hf
Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP)	Bi-Sb
	MgO (Mg)-CaO (Ca)-Al ₂ O ₃ (Al)-Ni-Cr-Pt
	MgO (Mg)-CaO (Ca)-Sc-Pd-Fe ₂ O _{3(total)}
	MgO (Mg)-CaO (Ca)-Co
	Al ₂ O ₃ -Sr-Pt
	Bi-Sb-Cd-P ₂ O ₅ -Ce

NOTA: Alguns dos elementos listados servem de “ponte” entre os compatíveis e os incompatíveis (e.g. Cd no Tipo 1 Centro-Norte). Algumas associações são representadas tanto por compatíveis como incompatíveis.

7.3.1.2 Elementos incompatíveis

As diferenças composicionais entre os três tipos geoquímicos analisados nesta etapa também são refletidas nos elementos incompatíveis. Como muitos elementos incompatíveis estão associados entre si considerando valores de r maior que +0,400, preferiu-se adotar um valor mais alto de correlação (r maior que +0,625) com o intuito de realçar as diferenças composicionais existentes entre os tipos geoquímicos e facilitar o estabelecimento das associações (Quadro 8). Além de serem discriminados por tipo

geoquímico, os diagramas de correlação foram separados também de acordo com os intervalos devido à grande quantidade de informações mostradas (figuras 49 a 63).

Assim como ocorre com os elementos compatíveis, o Tipo 4 se destaca por apresentar coeficientes de correlação menores entre os incompatíveis em relação aos outros dois tipos geoquímicos. A princípio, parece estranho que a intensidade das correlações entre incompatíveis seja mais fraca para estas rochas, visto que elas correspondem aos basaltos *sensu lato* mais enriquecidos nesses elementos da seção. No entanto, isso poderia ser uma evidência de que o sistema magmático responsável pela formação dessas rochas sofreu modificações e foi quimicamente desestabilizado, o que poderia ser uma das consequências dos efeitos causados pelos processos de diferenciação magmática.

Embora a intensidade da correlação entre os elementos incompatíveis seja mais fraca para as rochas do Tipo 4, ela é mais forte entre os ETR (ETRL e ETRP) para as rochas desse tipo do que para as do Tipo 1 Centro-Norte e Tipo 1 Sul. Além disso, algumas associações possuem correlações mais fortes ou são exclusivas desse tipo, como é o caso da associação formada pelos elementos Mo, Pb e Zn.

Existem algumas semelhanças e diferenças ao se comparar as rochas do Tipo 1 Centro-Norte e do Tipo 1 Sul. Ambos os tipos possuem $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$ se correlacionando com alguns ETRP, o que pode indicar a presença desses elementos na estrutura da magnetita. Para as rochas do Tipo 1 Sul, o $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$ ainda pode se correlacionar com o Ta e com o V, enquanto que para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte, esse elemento ainda pode se correlacionar com o MnO (Mn). As associações estabelecidas entre P_2O_5 , ETR e outros traços (Hf, Nb e Ta, por exemplo) podem indicar o fracionamento de apatita. No entanto, a forte correlação positiva entre o P_2O_5 e TiO_2 pode indicar que o fracionamento de apatita ocorre simultaneamente à formação de uma fase mineral que contenha TiO_2 .

Quadro 8 – Associações geoquímicas de elementos incompatíveis estabelecidas a partir da correlação entre os elementos químicos ($r > +0,625$).

Tipo geoquímico	Associação geoquímica
Tipo 1 Sul (LSi-LZr-LTi-LP)	K ₂ O-SiO ₂ -Ba-Rb-Sn-Th-La
	K ₂ O-Hf-Pr
	K ₂ O-Nb-La-Ce
	P ₂ O ₅ -TiO ₂ -F-Hf-Nb-Ta-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd-Dy
	P ₂ O ₅ -TiO ₂ -Ga-Sr-Sm-Eu
	P ₂ O ₅ -Ba-F-Hf-Nb-Ta-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd-Dy
	P ₂ O ₅ -Ba-Ga-Hf-Nb-Ta-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Gd
	Na ₂ O-B
	Fe ₂ O _{3(total)} -Ta-Ho-Er
	Fe ₂ O _{3(total)} -V
	Ba-F-Hf-Nb-Zr-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Gd
	Hf-Ta-Y-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd-Dy-Ho-Er
	Rb-Cs-Th
	Th-U
	Zn-Dy-Ho
Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP)	K ₂ O-Ce-Pr
	P ₂ O ₅ -F
	P ₂ O ₅ -Ta-Y-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd-Ho
	Hf-Nb-Pr-Gd
	Hf-Ta-Zr-Pr-Sm-Eu-Gd
	Hf-Pr-Sm-Eu-Gd
	Mo-Zn
	Nb-Rb
	Nb-La-Ce-Pr-Gd
	Pb-Zn
	Ta-Y-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd-Dy-Ho-Er-Tm-Yb-Lu
	Ta-Zr-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd-Dy-Ho-Er
	Th-La-Ce-Pr-Yb-Lu

(continua)

(cont.)

Tipo geoquímico	Associação geoquímica
Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP)	K ₂ O-Ba-La-Ce-Pr
	K ₂ O-F-La-Ce-Pr
	K ₂ O-Rb
	K ₂ O-Th-La-Ce-Pr
	P ₂ O ₅ -TiO ₂ -Hf-Nb-Sn-Ta-Th-Zr-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd-Dy
	P ₂ O ₅ -TiO ₂ -Hf-Sn-Ta-Th-Y-Zr-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd-Dy
	P ₂ O ₅ -Ba-Nb-Th-Zr-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu
	P ₂ O ₅ -F-Nb-Th-La-Ce-Pr-Nd
	TiO ₂ -Hf-Nb-Sn-Ta-Th-Y-Zr-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd-Dy-Ho-Er-Tm
	Na ₂ O-U
	Fe ₂ O _{3(total)} -MnO-Lu
	Fe ₂ O _{3(total)} -Tm-Yb-Lu
	Ta-Zr-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd-Dy-Ho-Er-Tm-Yb-Lu

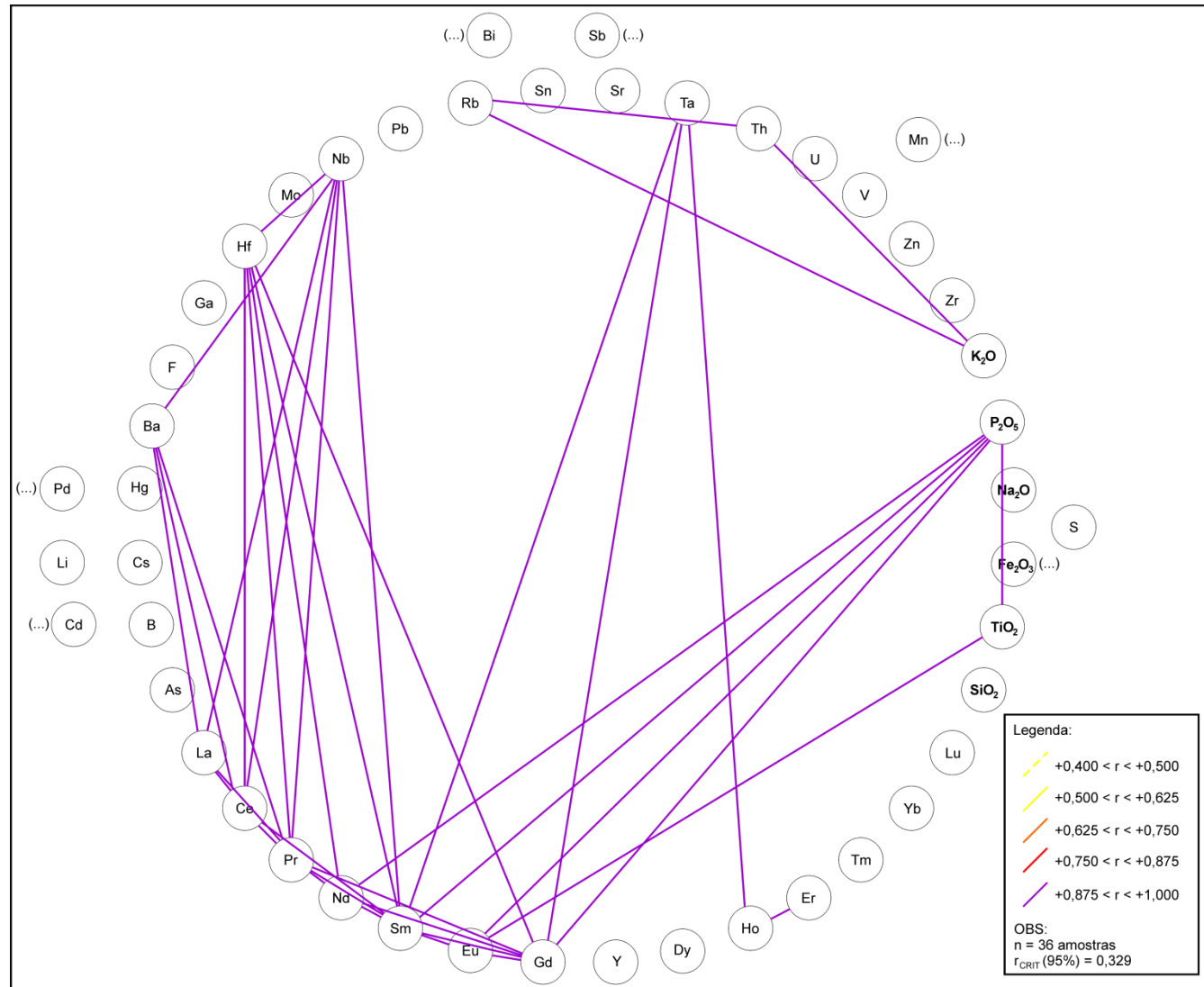


Figura 49 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Sul (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,875 < r < +1,000$. OBS: As concentrações de Mn são referentes aos valores quantificados por ICP-MS. O símbolo “(...)” na terminação de um elemento indica que existem outros elementos ao qual ele se correlaciona, apresentado no diagrama de correlação entre os compatíveis. Os coeficientes de correlação entre os elementos estão presentes no Apêndice VI.

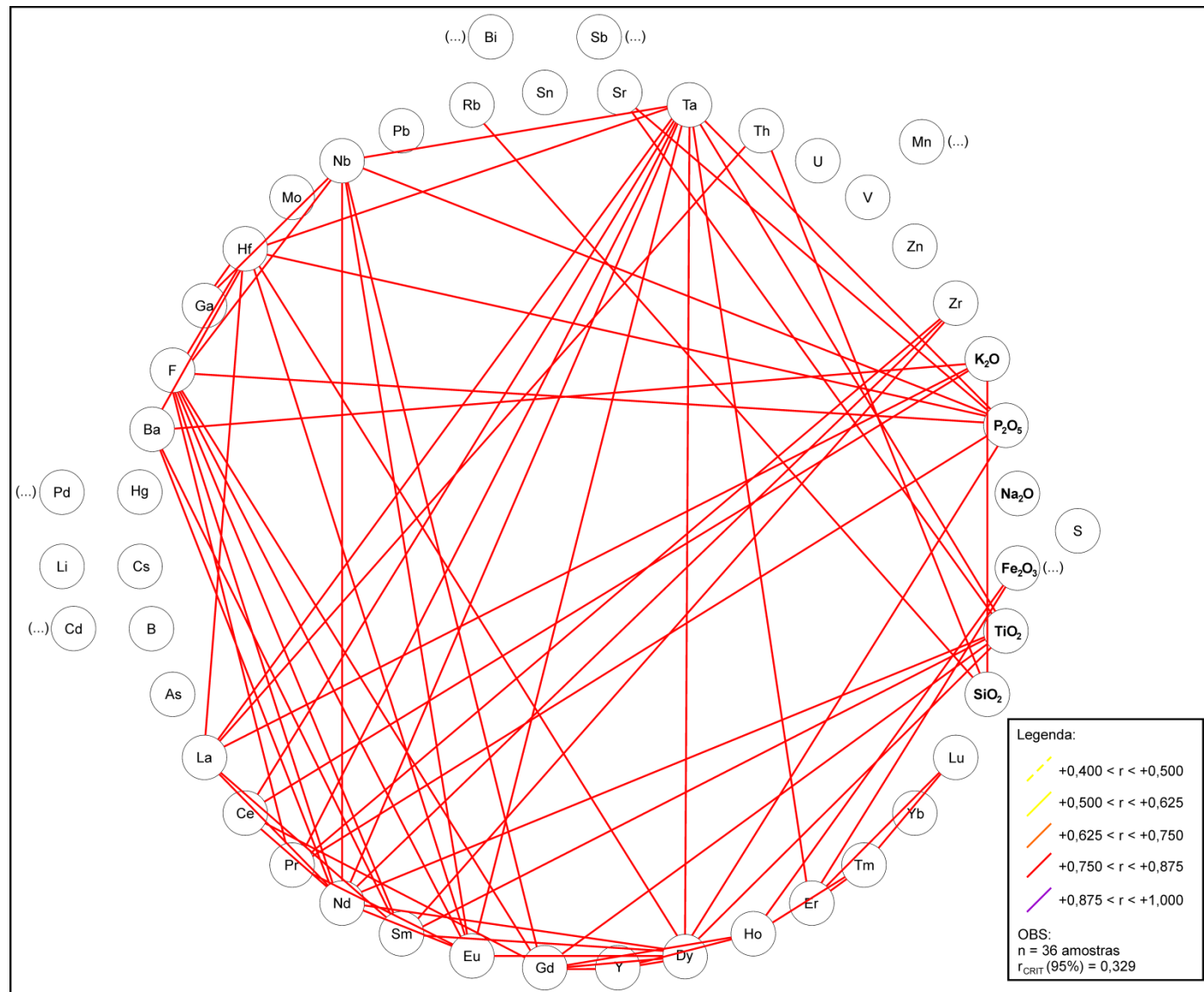


Figura 50 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Sul (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,750 < r < +0,875$.

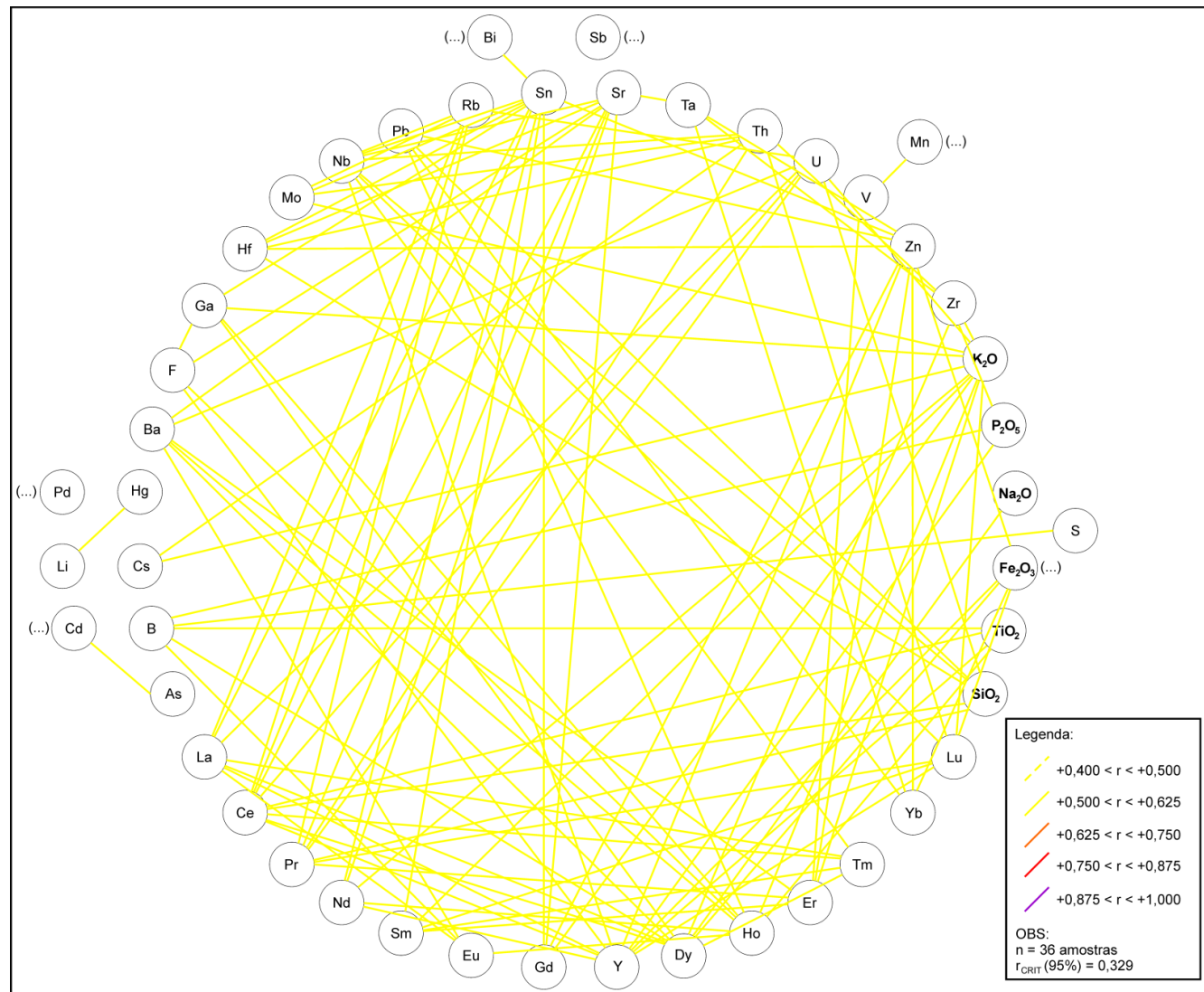


Figura 52 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Sul (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,500 < r < +0,625$.

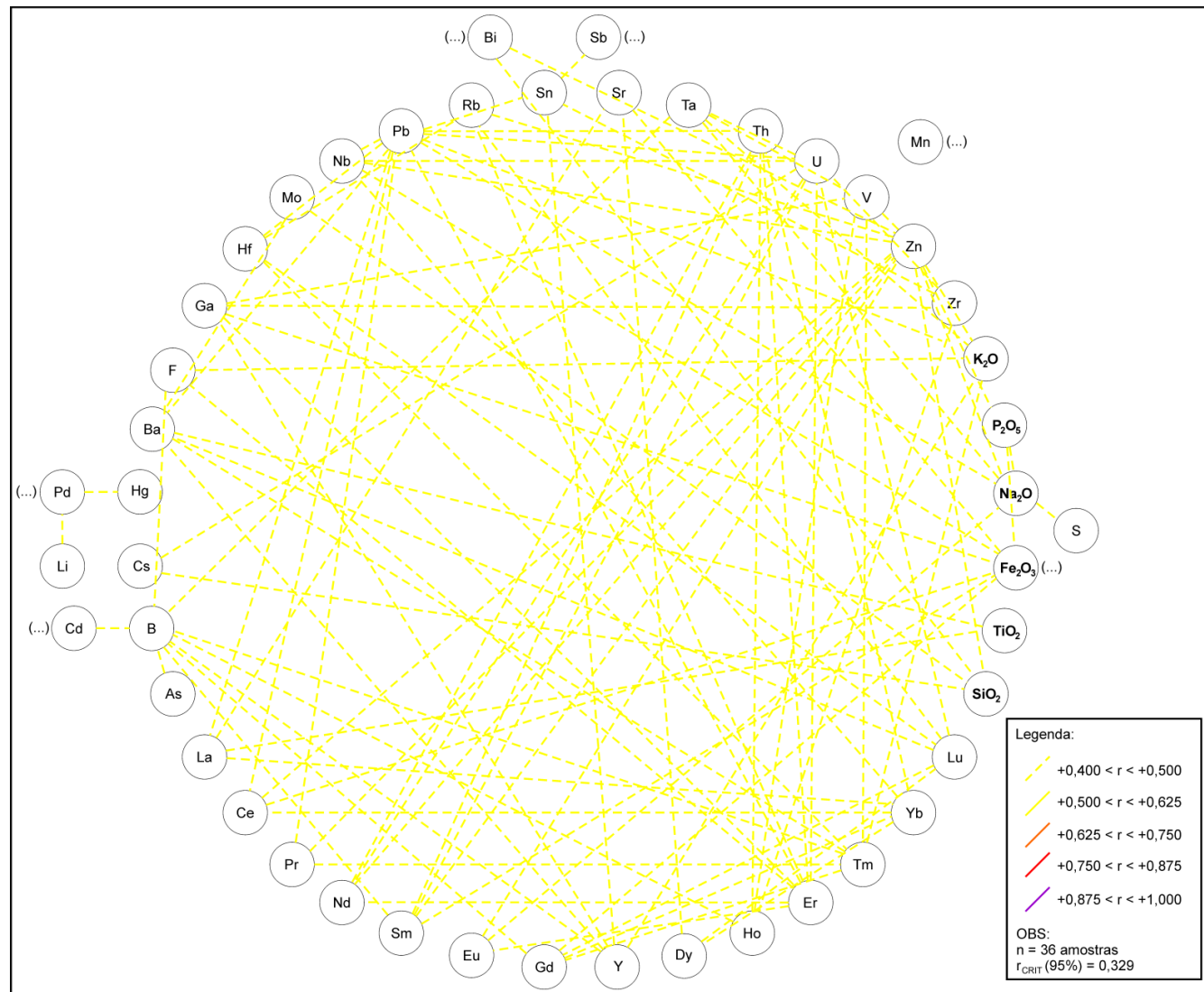


Figura 53 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Sul (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,400 < r < +0,500$.

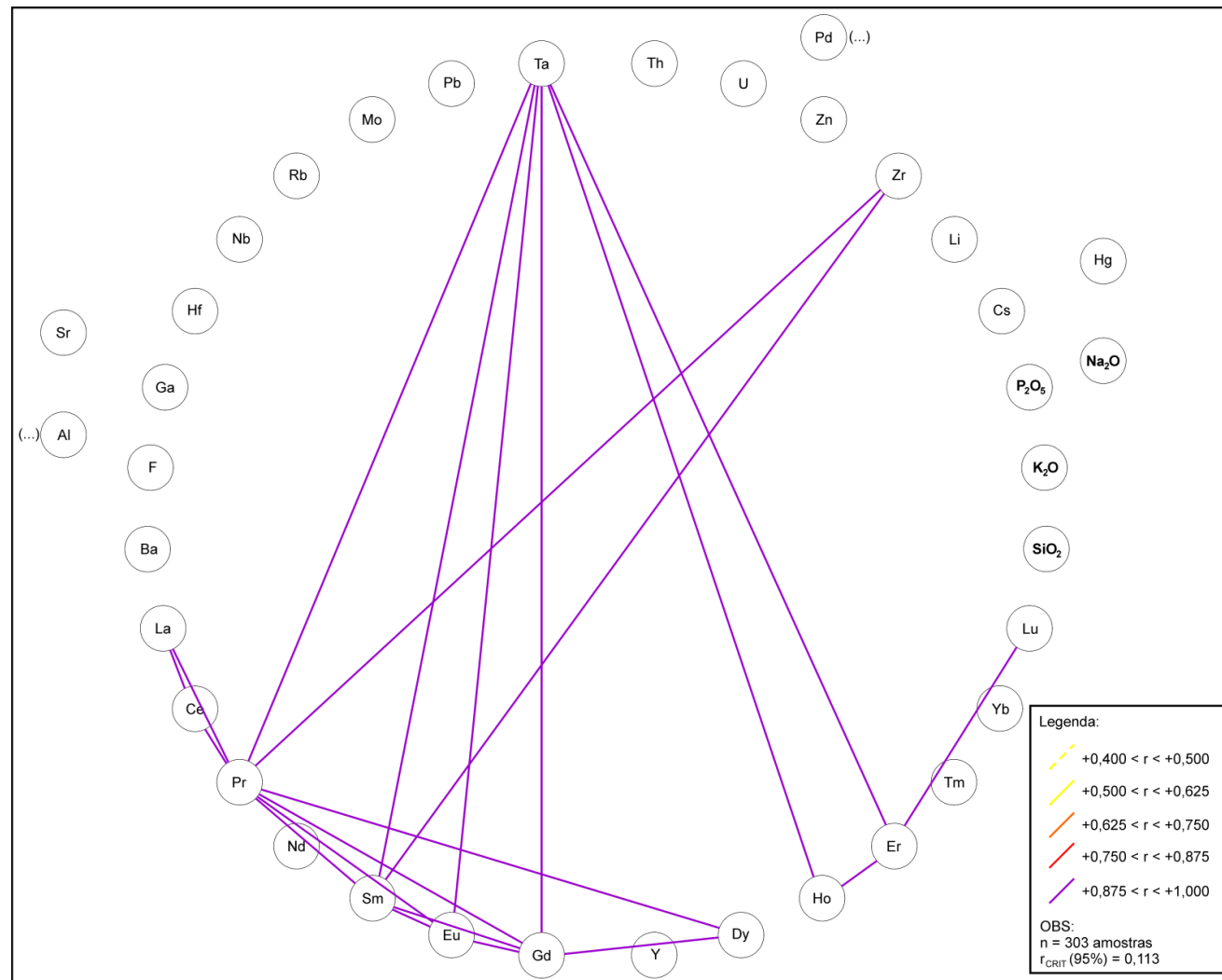


Figura 54 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $+0,875 < r < +1,000$. OBS: As concentrações de Al são referentes aos valores quantificados por ICP-MS. O símbolo “(...)” na terminação de um elemento indica que existem outros elementos ao qual ele se correlaciona, apresentado no diagrama de correlação entre os compatíveis. Os coeficientes de correlação entre os elementos estão presentes no Apêndice VII.

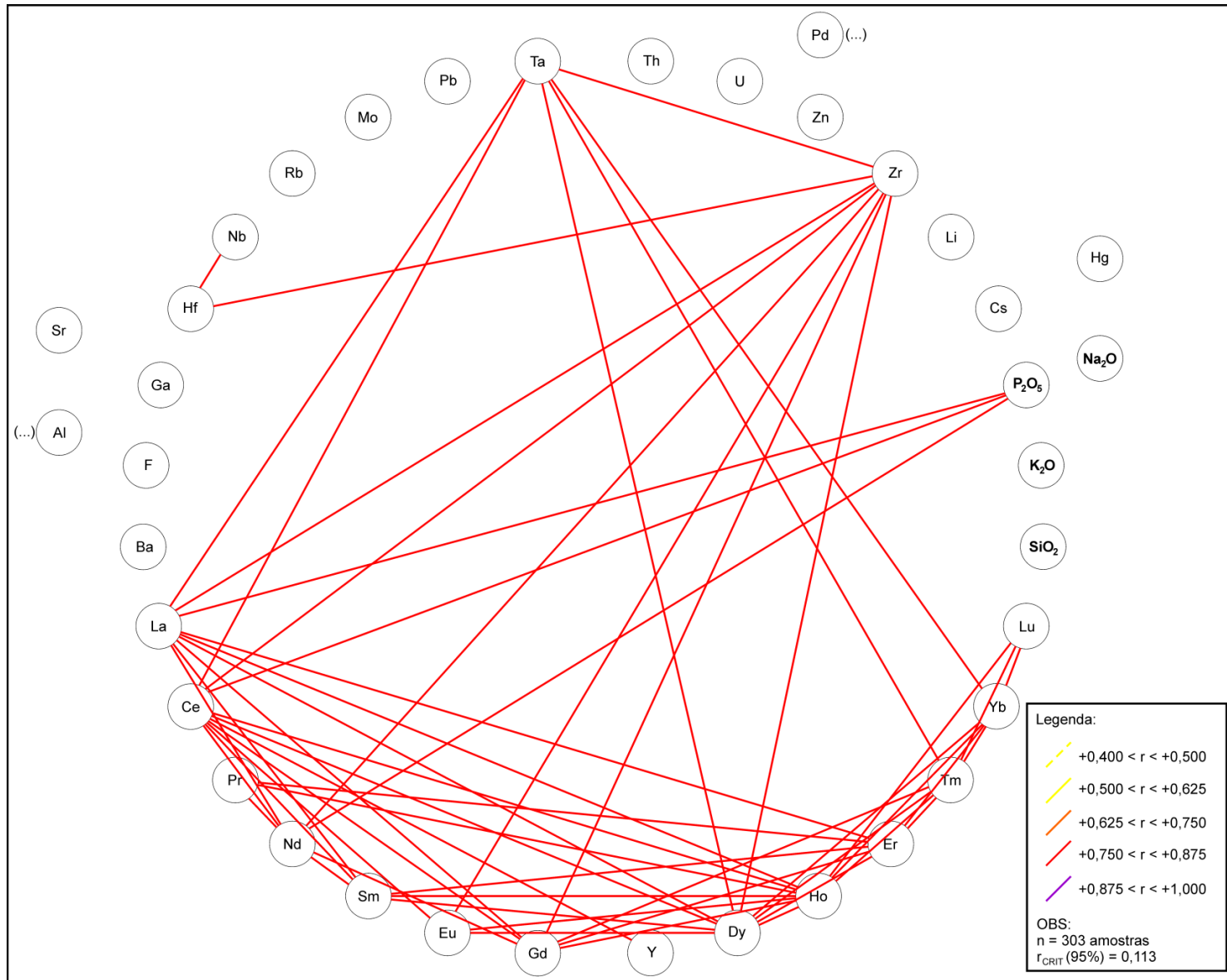


Figura 55 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $+0,750 < r < +0,875$.

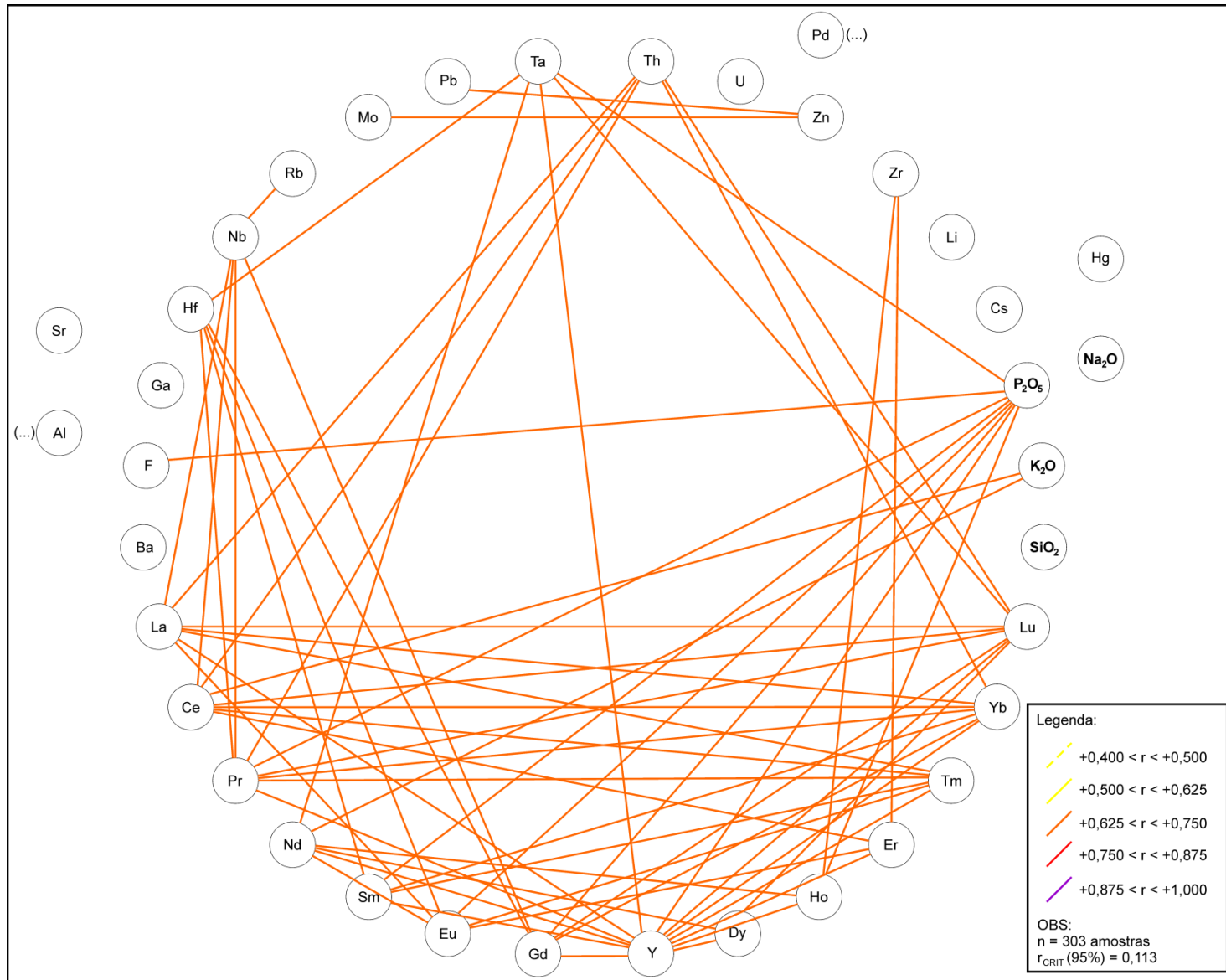


Figura 56 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $+0,625 < r < +0,750$.

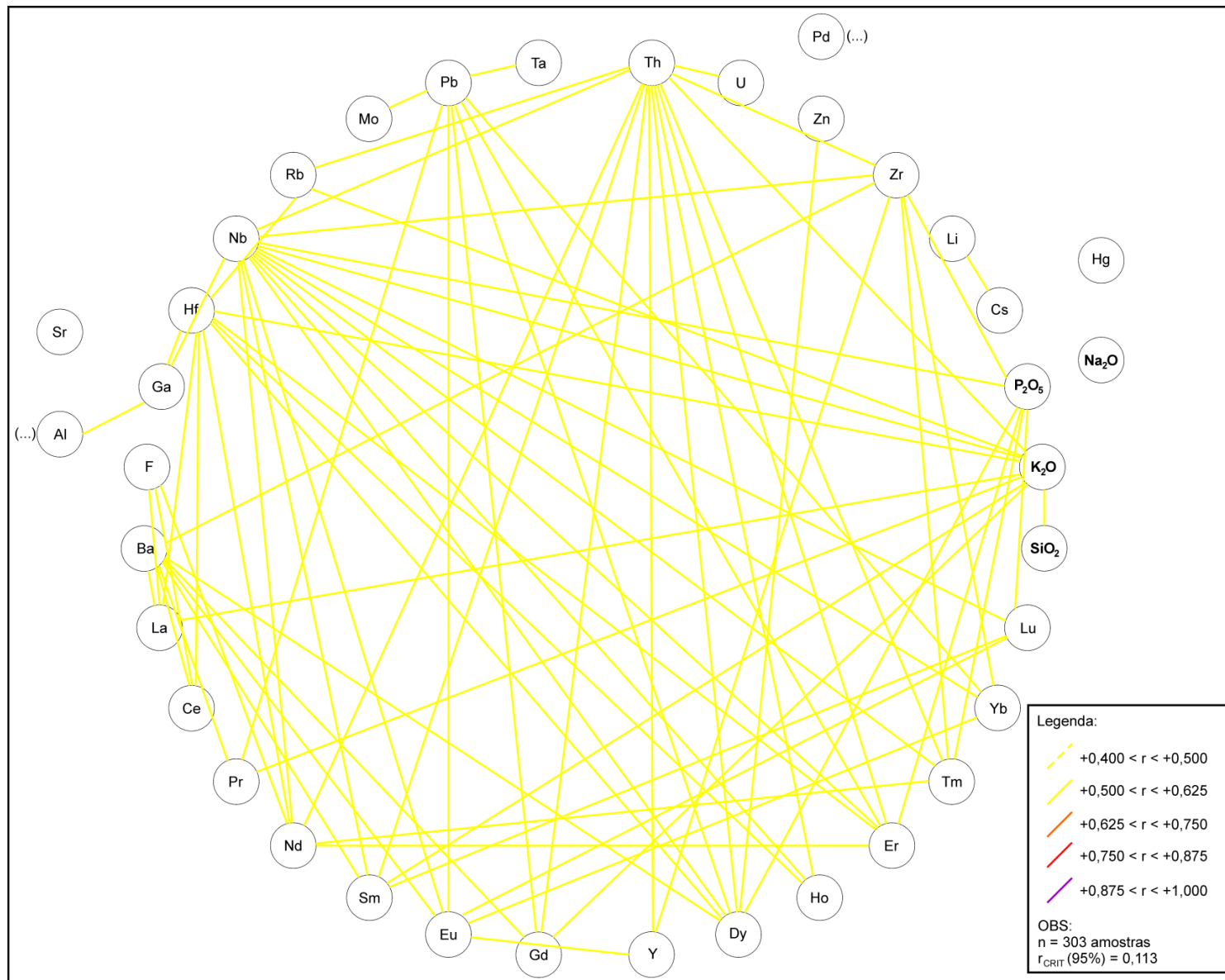


Figura 57 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $+0,500 < r < +0,625$.

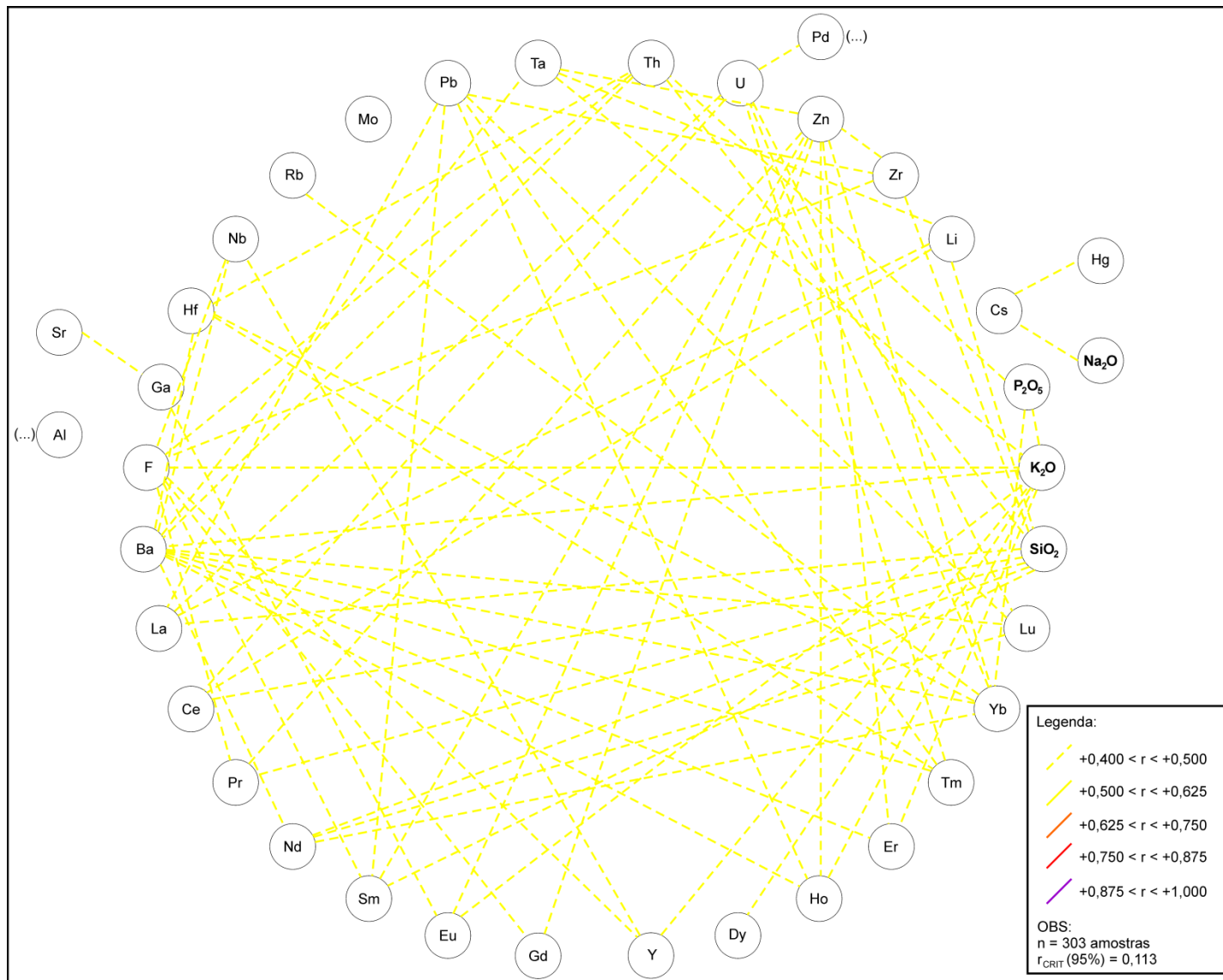


Figura 58 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $+0,400 < r < +0,500$.

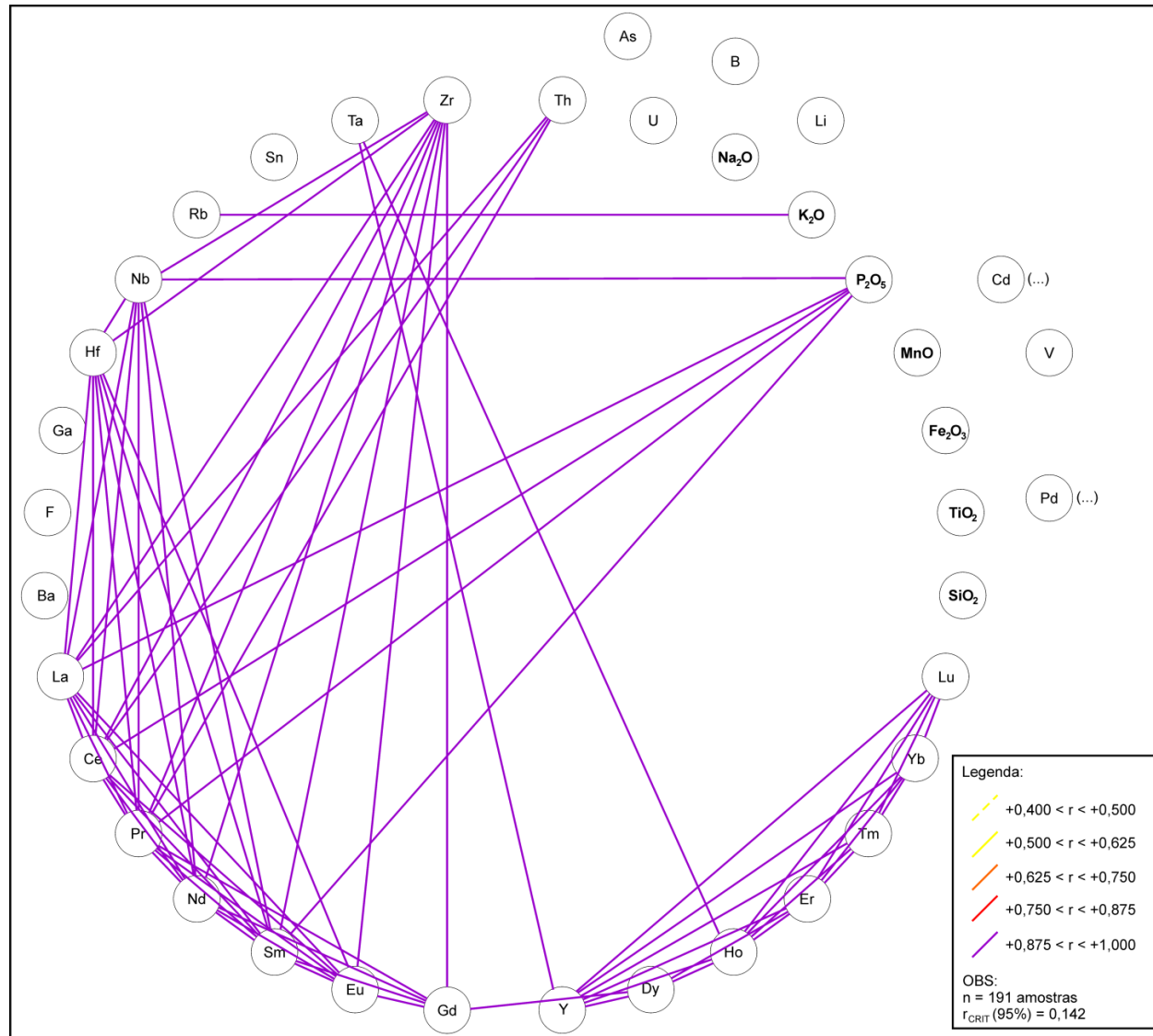


Figura 59 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,875 < r < +1,000$. OBS: O símbolo “(...)” na terminação de um elemento indica que existem outros elementos ao qual ele se correlaciona, apresentado no diagrama de correlação entre os compatíveis. Os coeficientes de correlação entre os elementos estão presentes no Apêndice VIII.

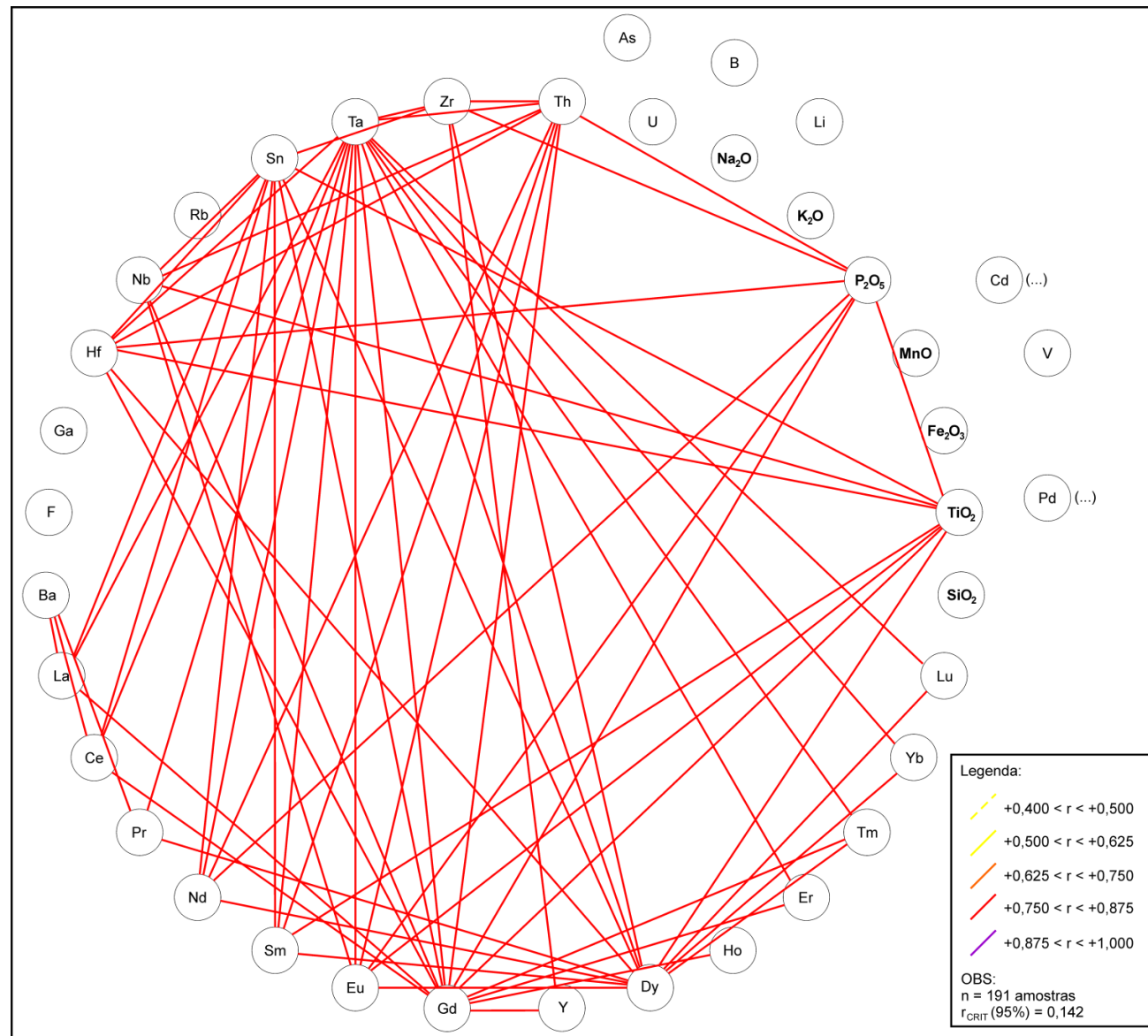


Figura 60 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,750 < r < +0,875$.

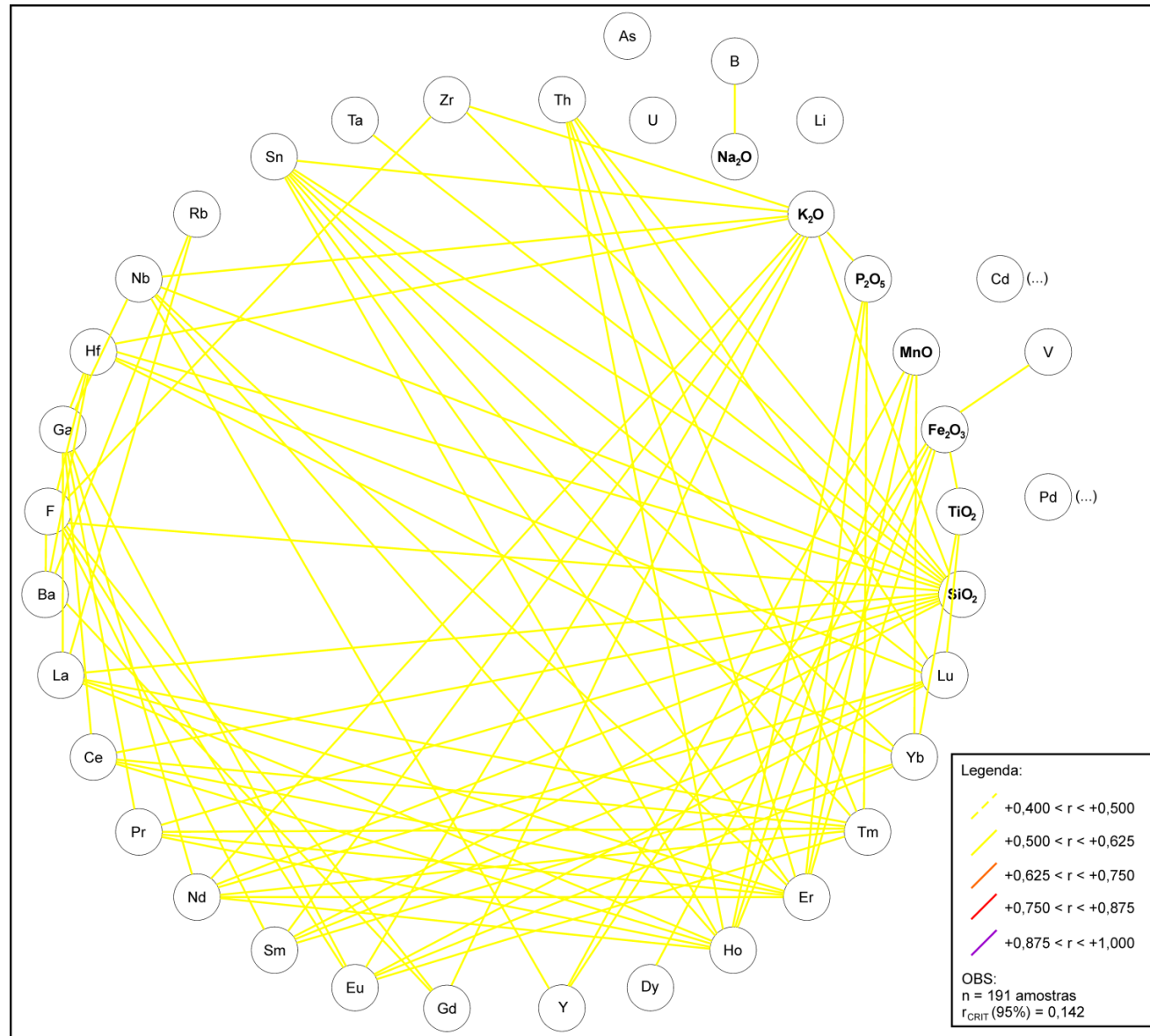


Figura 62 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,500 < r < +0,625$.

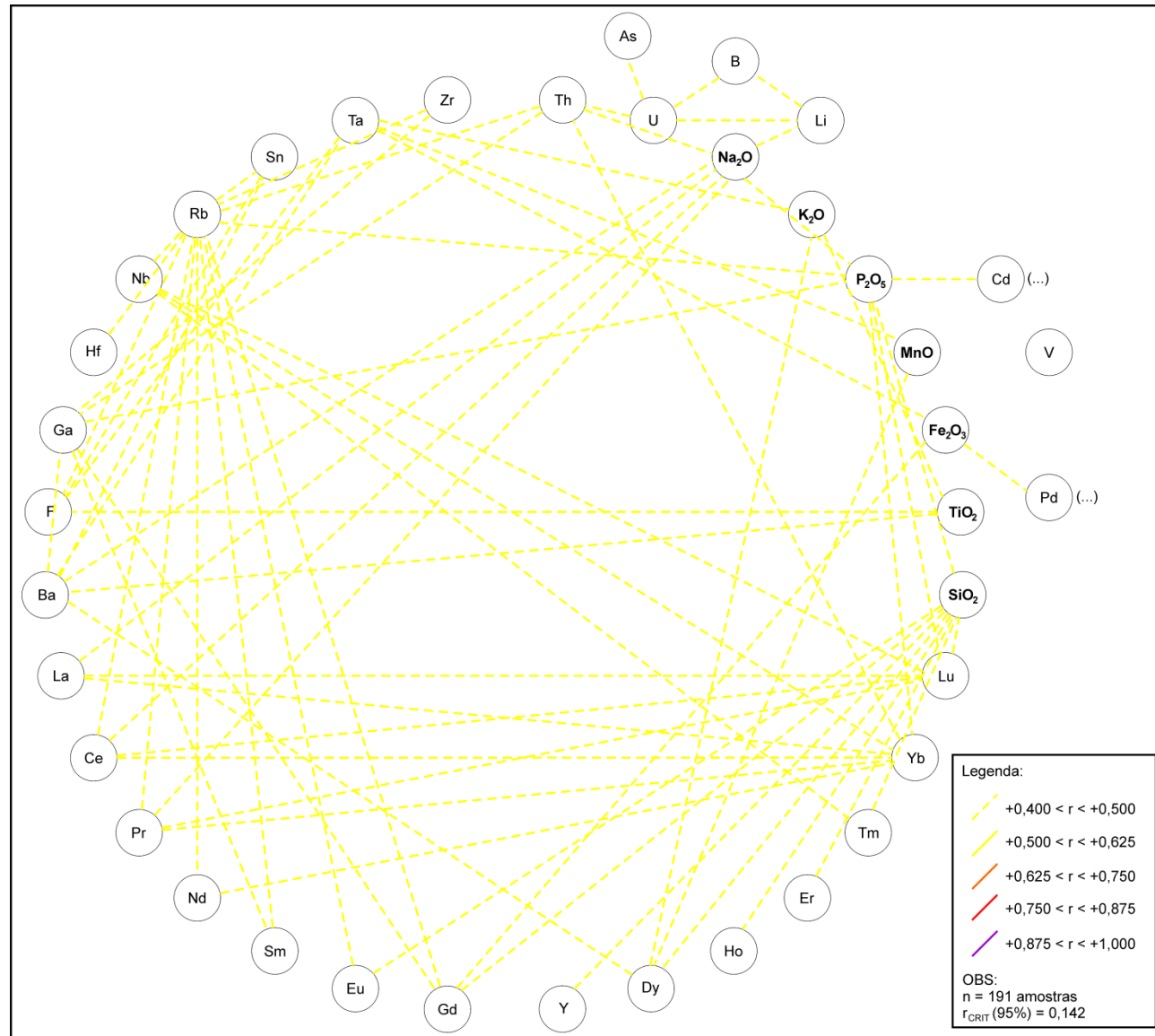


Figura 63 – Diagrama de correlação entre os incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $+0,400 < r < +0,500$.

7.3.2 Outros elementos

Alguns elementos, independentemente do seu grau de compatibilidade com o magma básico, não possuem qualquer relação com a maior parte dos outros elementos analisados ou possuem correlação positiva fraca a moderada com alguns outros. Essa ausência ou fraqueza de correlação pode estar associada à má qualidade da técnica analítica utilizada para quantificar o elemento (Be, S, Se e Tl, por exemplo) ou à escassez do mesmo nas amostras analisadas (Hg, por exemplo). Mesmo assim, a análise destes elementos é imprescindível, visto que a participação de alguns destes é importante durante os processos metalogenéticos.

Os quadros 8, 9 e 10 a seguir mostram os elementos que possuem correlação positiva com Ag, As, Au, B, Bi, Cd, Cu, Cs, Li, Pd, Pt, Sb e U para um nível de significância de 95% (os valores de r para cada par e r_{CRIT} estão presentes nos apêndices VI, VII e VIII). Assim como para as associações geoquímicas previamente estabelecidas, existem diferenças relacionadas a cada tipo geoquímico.

Quadro 9 – Relação entre alguns elementos e os respectivos elementos aos quais eles possuem correlação positiva para o Tipo 1 Sul.

Elemento químico	Elementos com $r > r_{\text{CRIT}(95\%)}$
Ag	As, Bi, Cd
As	Ag, B, Cd, Na, Y, Zn, Yb
Au	—
B	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ (total), Na ₂ O, P ₂ O ₅ , As, Cd, F, Hf, Ta, Y, Zn, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm
Bi	SiO ₂ , Ag, Pt, Rb, Sb, Sn, Y, Zn
Cd	TiO ₂ , Na ₂ O, Ag, As, B, Cr, Y, Eu, Dy
Cu	Cs
Cs	SiO ₂ , K ₂ O, Cu, Rb, Th, U, La, Lu

(Continua)

(Cont.)

Elemento químico	Elementos com $r > r_{\text{CRIT}(95\%)}$
Li	Mo, Pd, Th, U
Pd	Al ₂ O ₃ , Li
Pt	Bi
Sb	SiO ₂ , Bi, Rb, Sn, Y, Zn
U	SiO ₂ , K ₂ O, Ba, Cs, Hf, Li, Nb, Pb, Rb, Sn, Ta, Th, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

NOTA: O valor de r_{CRIT} para 34 graus de liberdade a um nível de significância de 95% é +0,329.

Quadro 10 – Relação entre alguns elementos e os respectivos elementos aos quais eles possuem correlação positiva para o Tipo 4.

Elemento químico	Elementos com $r > r_{\text{CRIT}(95\%)}$
Ag	K ₂ O, Au, Ba, Bi, Cu, Cs, F, Ga, Hf, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
As	Na ₂ O, Au, B, Cd, Pd, Pt, Sb, U
Au	Ag, As, Ni, Pd, Pt, Sc, U
B	Na ₂ O, As, Sb, U
Bi	K ₂ O, Ag, Ba, Cu, Cs, F, Hf, Mo, Nb, Pb, Rb, Sb, Ta, Th, U, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
Cd	MnO, P ₂ O ₅ , As, Cu, F
Cu	Fe ₂ O _{3(total)} , MnO, K ₂ O, Ag, Ba, Bi, Cd, Cr, F, Nb, Ni, Pd, Pt, Rb, Sb, Sc, Th, U, V, Y, La, Ce, Nd, Tm, Yb, Lu
Cs	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , Ag, Ba, Bi, F, Hf, Li, Mo, Nb, Nd, Pb, Pt, Rb, Ta, Th, U, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
Li	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , Ba, Cs, F, Ga, Hf, Mo, Nb, Pb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
Pd	Fe ₂ O _{3(total)} , CaO, Ag, As, Au, Cr, Cu, Ni, Pd, Sc, U
Pt	Al ₂ O ₃ , MgO, CaO, As, Au, Cr, Cu, Cs, Ni, Pd, Sc, U, V
Sb	Na ₂ O, Ag, As, B, Ba, Bi, Cu, Hf, Mo, Pb, Rb, Th, U, Zn
U	SiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , Ag, As, Au, B, Ba, Bi, Cu, Cs, F, Hf, Li, Mo, Nb, Pb, Pd, Pt, Rb, Sb, Ta, Th, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

NOTA: O valor de r_{CRIT} para 301 graus de liberdade a um nível de significância de 95% é +0,113.

Quadro 11 – Relação entre alguns elementos e os respectivos elementos aos quais eles possuem correlação positiva para o Tipo 1 Centro-Norte.

Elemento químico	Elementos com $r > r_{\text{CRIT}(95\%)}$
Ag	TiO ₂ , Fe ₂ O _{3(total)} , MnO, Au, Cd, Cu, Ga, Pd, V, Y, Yb
As	Na ₂ O, B, Cd, Ga, Li, U
Au	Fe ₂ O _{3(total)} , Ag, Cu, Li, Pd, Pt, Sc, V
B	Na ₂ O, P ₂ O ₅ , As, Cd, Cs, F, Li, Pt, Sr, U
Bi	MgO, CaO, Co, Cr, Ni, Pb, Sb
Cd	TiO ₂ , MnO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , Ag, As, B, Ba, Cu, Cs, F, Ga, Hf, Li, Nb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, Th, U, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd
Cu	TiO ₂ , Fe ₂ O _{3(total)} , MnO, Ag, Au, Cd, Pd, Ta, V, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
Cs	Na ₂ O, P ₂ O ₅ , B, Ba, Cd, F, Li, Pt, Rb, Sr
Li	Na ₂ O, As, Au, B, Cd, Cs, F, U
Pd	Fe ₂ O _{3(total)} , MnO, MgO, Ag, Au, Co, Cu, Sc, V, Yb, Lu
Pt	Al ₂ O ₃ , MgO, CaO, Na ₂ O, Au, B, Co, Cr, Cs, Ni, Sc, Sr
Sb	TiO ₂ , P ₂ O ₅ , Ba, Bi, Cd, Hf, Mo, Nb, Sn, Ta, Th, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb
U	SiO ₂ , TiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , As, B, Ba, Cd, Cs, F, Ga, Hf, Li, Nb, Sn, Ta, Th, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm

NOTA: O valor de r_{CRIT} para 189 graus de liberdade a um nível de significância de 95% é +0,142.

7.4 QUIMIOESTRATIGRAFIA DE ALTA RESOLUÇÃO DO MERCÚRIO

A partir dos dados disponíveis para Hg em seis dos oito poços estudados, foi confeccionado um perfil que mostrasse as variações químicas desse elemento ao longo desses poços e suas correlações laterais (Figura 64). Desse modo, pode-se constatar que os teores mais altos estão concentrados, de um modo geral, na base das rochas vulcânicas e, em alguns casos, também no topo das rochas sedimentares sotopostas a elas.

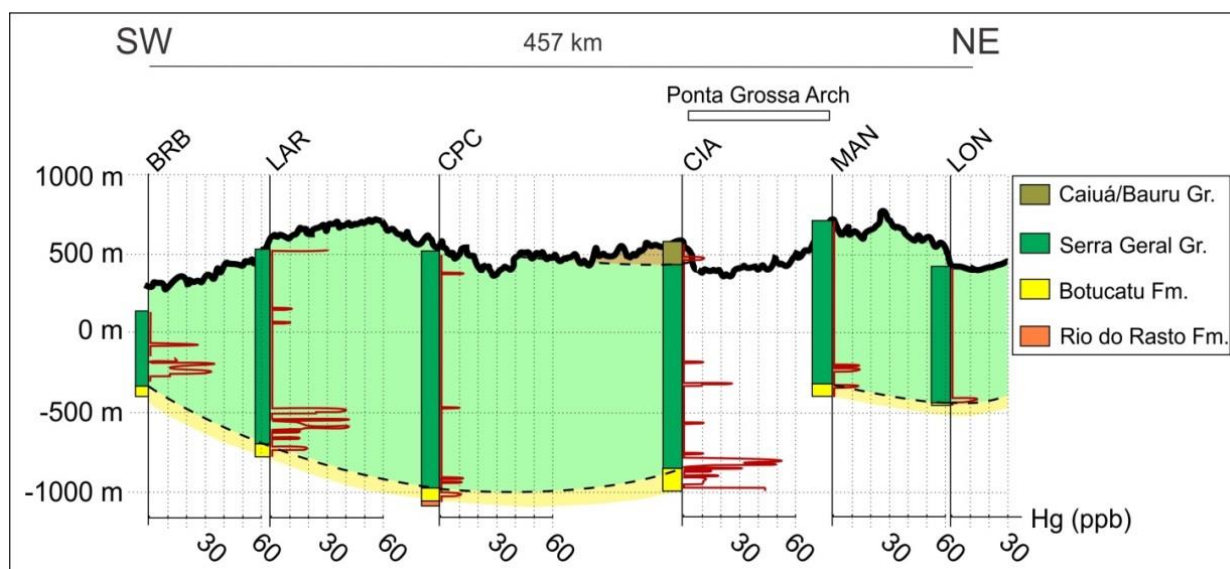


Figura 64 – Químioestratigrafia do Hg na seção NE-SW.

Embora a presença de Hg seja comumente atribuída a atividades vulcânicas ou a eventos hidrotermais, outras fontes devem ser levadas em consideração, senão altas concentrações desse elemento deveriam estar presentes ao longo de toda a província magmática. Considerando a Bacia do Paraná como um complexo sistema vulcanossedimentar, sugere-se que parte dessas altas concentrações de Hg esteja relacionada à contaminação que o magma toleítico teria sofrido ao ascender através

das rochas sedimentares paleozoicas, especialmente os folhelhos negros e as camadas de carvão das formações Rio Bonito, Palermo e Irati.

De acordo com o modelo de hidrovulcanismo proposto como alternativa para o magmatismo nessa bacia, as erupções explosivas transportariam fragmentos das rochas sedimentares subjacentes e formariam depósitos vulcanoclásticos, que estão presentes entre os derrames basálticos (Licht 2012). Desse modo, conforme a pilha vulcânica ficaria mais espessa, as rochas vulcanoclásticas se tornariam gradualmente compostas por fragmentos de basaltos e por materiais retrabalhados. Isso implica que as primeiras rochas vulcânicas formadas seriam mais influenciadas pelas rochas sedimentares do que as formadas posteriormente e, portanto, elas possuiriam maiores teores de Hg, independente do tipo químico do magma (Quadro 9).

Quadro 12 – Comparação entre os teores de Hg (em ppb) conhecidos da bibliografia e os da presente pesquisa.

		Teores de Hg (ppb)	Referência
Crosta continental superior		50	Rudnick e Gao (2003)
Crosta continental média		7,9	Rudnick e Gao (2003)
Crosta continental inferior		14	Rudnick e Gao (2003)
Manto depletado		10	Salters e Stracke (2004)
Basaltos		80	Levinson (1980)
MORB		6,4	Zintwana <i>et al.</i> (2012)
Sills de diabásio (Prov. Karoo)		2,5	Zintwana <i>et al.</i> (2012)
Folhelhos da Fm. Irati		358	Plawiak (2007)
Fm. Botucatu		<10** a 46	Presente pesquisa
Gp. Serra Geral	Tipo 1 Sul*	<10 a 123	Presente pesquisa
	Tipo 4*	<10 a 42	Presente pesquisa
	Tipo 2*	<10	Presente pesquisa
	Tipo 3 (T4)*	<10	Presente pesquisa
	Tipo 3 (T1CN)*	<10 a 31	Presente pesquisa
	Tipo 1 Centro-Norte*	<10 a 12	Presente pesquisa
Gp. Caiuá		<10 a 11	Presente pesquisa

NOTAS: *Tipo 1: LSi-LZr-LTi-LP; Tipo 2: LSi-LZr-LTi-HP; Tipo 3: LSi-LZr-HTi-LP; Tipo 4: LSi-LZr-HTi-HP; **Limite inferior de detecção do Hg = 10 ppb.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente pesquisa de mestrado teve como principal objetivo o reconhecimento das variações químicas existentes nos diferentes tipos geoquímicos de baixo SiO₂ (basaltos *sensu lato*) da classificação proposta por Licht e Lima (2014a) para as rochas da Província Ígnea do Paraná.

Para isso, foi realizada a caracterização litogeoquímica e estatística de amostras compostas provenientes de poços que atravessaram toda sequência vulcânica do Grupo Serra Geral e que constituem em planta uma seção NE-SW no estado do Paraná. Essas amostras foram confeccionadas a partir de amostras de calha que foram recuperadas a cada 2 ou 3 metros de perfuração. Em etapas anteriores essas amostras foram enviadas para análise química no ACME Labs, Canadá, sob contrato com o Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR. Elas foram pulverizadas (<200#) e analisadas para 60 elementos químicos, incluindo óxidos, elementos traço e ultra-traço, com uma combinação de técnicas que visou a otimização da sensibilidade e da precisão analítica. Essas análises foram acompanhadas por um controle de qualidade meticuloso que compreende amostras duplicatas, branco analítico e amostras de referência internacionais. No entanto, os fragmentos de rocha das amostras analisados durante esta etapa encontravam-se revestidos por finas partículas oriundas da perfuração dos poços. Além disso, para a confecção das amostras compostas, não houve nenhum tipo de critério para a seleção dos fragmentos. Desse modo, buscou-se primeiramente avaliar a influência desses fatores sobre a composição química dessas rochas.

Sendo assim, 43 amostras compostas foram confeccionadas a partir da recuperação de fragmentos do acervo de alíquotas da MINEROPAR com o intuito de validar o banco de dados geoquímicos desse projeto. Para esta etapa foram

selecionados somente fragmentos de basaltos maciços. Além disso, os fragmentos foram submetidos a processos de lavagem por ultrassom com o intuito de eliminar as partículas provenientes da perfuração dos poços. Essas amostras foram então analisadas por fluorescência de raios X no Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR) e os resultados analíticos foram comparados com os previamente obtidos.

A partir do tratamento estatístico desses dois bancos de dados geoquímicos, constatou-se que embora possam existir diferenças entre eles, existem correlações significativas entre todas as variáveis analisadas. O principal problema causado talvez seja os efeitos dessas discrepâncias sobre as variáveis utilizadas para o sistema de classificação das lavas de Licht e Lima (2014a). Para o SiO_2 , mesmo que algumas amostras apresentem teores consideravelmente diferentes para as análises de cada laboratório, isso não afetaria a classificação das rochas, visto que todas elas apresentam teores menores que 62,02%, ou seja, continuariam sendo rochas de LSi. No caso do TiO_2 , nove das 43 amostras consideradas apresentariam mudanças na classificação dependendo do laboratório no qual foram analisadas, sendo que sete dessas têm teor maior que 2,85% para as análises do ACME e menor que 2,85% para as análises do LAMIR e duas possuem concentrações menores que 2,85% para as análises do ACME e maiores que 2,85% para as análises do LAMIR. Já para o P_2O_5 , duas das 43 amostras apresentaram mudanças na classificação adotada de acordo com o laboratório no qual foram analisadas, sendo que uma delas tem teores de P_2O_5 maiores que 0,413% para as análises do ACME e menores que 0,413% para as análises do LAMIR, enquanto a outra tem concentrações maiores que esse valor para as análises do ACME e menores para as análises do LAMIR.

Dentre as 10 amostras que mudaram de tipo geoquímico, as rochas dos tipos 2 e 3 (LSi-LZr-LTi-HP e LSi-LZr-HTi-LP, respectivamente) foram as que mais sofreram modificações, sendo classificadas como Tipo 1 ou Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP e LSi-LZr-LTi-

LP, respectivamente) para as análises do LAMIR. Como essa mudança ocorre basicamente no contato entre um tipo geoquímico e outro, percebe-se que ela é provavelmente causada pela variação dos fragmentos escolhidos para compor as diferentes amostras de uma mesma profundidade. Desse modo, isso não representaria um problema significativo para as futuras interpretações, visto que essa modificação da tipologia geoquímica seria principalmente ocasionada pela imprecisão da delimitação exata dos contatos. A amostra LAR 150-160, por exemplo, seria do Tipo 3 segundo as análises do ACME, mas seria do Tipo 1 Centro-Norte de acordo com as análises do LAMIR. Como a espessura das rochas do Tipo 3 no local é relativamente pequena (Apêndice I), talvez a resolução do intervalo escolhido para amostragem não permita que se enxergue com clareza a delimitação real das rochas desse tipo geoquímico. Sendo assim, apesar dessas questões, considerou-se que as análises referentes ao laboratório ACME são válidas e, portanto, podem ser utilizadas para as interpretações litogeoquímicas.

A interpretação litogeoquímica das rochas da seção NE-SW apresentada no artigo "*Lithogeochemistry, high resolution chemostratigraphy and the evolution of the Serra Geral Group volcanism in the central portion of the state of Paraná, Southern Brazil*" mostrou, assim como já é reconhecido na literatura, que as rochas da Subprovíncia Sul e da Subprovíncia Centro-Norte provavelmente foram originadas a partir de fontes heterogêneas, visto que todos os diagramas de variação e os *spidergrams* possuem *trends* e padrões bastante característicos entre cada um desses dois grupos. Foi reconhecido que as rochas do Tipo 1 Sul (Subprovíncia Sul), em relação às rochas da Subprovíncia Centro-Norte, possuem maiores teores de SiO_2 , Na_2O , Al_2O_3 , Rb, Li, Cs, Th, e U, e menores concentrações de TiO_2 , P_2O_5 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$, Cu, Nb, Hf, Sr, V e Zr. Além dessas heterogeneidades presentes entre ambas as subprovíncias, existem também diferenças composicionais bem marcadas entre as rochas da base da

Subprovíncia Centro-Norte (Tipo 4) e as rochas do topo da mesma (Tipo 1 Centro-Norte). As rochas do Tipo 4 possuem maiores teores de K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , Ba, F, Ga, Hf, Nb, Sr, Ta, Y, Zr e ETR, enquanto as rochas do Tipo 1 Centro-Norte correspondem aos basaltos “*sensu lato*” que foram pouco modificados, sendo enriquecidos em elementos compatíveis, como MgO, CaO, Cr, Ni, Pd e Pt. Foi proposto que essas variações químicas foram originadas por processos de diferenciação do magma básico, sendo que as lavas da base da sequência vulcânica provavelmente teriam sido o topo do reservatório magmático. Desse modo, com a evolução desse sistema, haveria posteriormente o extravasamento das porções mais profundas desse reservatório, o que produziria lavas mais primitivas no topo da sequência. Pode-se dizer que o magma básico, então, teria sido enriquecido em TiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Li, Cs, Rb, Ba, Th, U, Nb, Ta, Zr, Hf, Sn, Mo, Zn, Ga, Y, Sr, W e Cu depletado em MgO, CaO, V, Co, Sc, Ni e Cr durante esse todo esse processo.

Esses efeitos causados pelos processos de diferenciação magmática na Subprovíncia Centro-Norte também são refletidos na intensidade dos coeficientes de correlação calculados para cada par de variáveis analíticas, representados nas matrizes e nos diagramas de correlação para cada tipo geoquímico. Dentre os três tipos geoquímicos analisados, o Tipo 4 se destacou por apresentar coeficientes de correlação relativamente menores entre os compatíveis e entre os incompatíveis. Essa redução da intensidade da correlação entre as variáveis analisadas para esse tipo geoquímico pode demonstrar que o magma parental responsável pela formação dessas rochas foi modificado e quimicamente desestabilizado, o que poderia ser uma das consequências dos processos de diferenciação.

Além disso, algumas informações sobre a petrogênese dessas rochas foram reconhecidas a partir da interpretação desses diagramas:

(1) Elementos como o $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$, TiO_2 , Mn e V apresentam maiores afinidades com os compatíveis para o Tipo 4, enquanto que para os outros dois tipos eles possuem maior afinidade com os incompatíveis. Essa relação pode ser um reflexo da preferência do elemento em questão a estar particionado em uma determinada fase mineral. Bellieni *et al.* (1988) demonstraram por meio de análises de microsonda que os piroxênios (augitas e pigeonitas) encontrados nas rochas de alto Ti dessa província possuem maiores teores de TiO_2 , FeO_t e MnO do que as rochas de baixo Ti. Sendo assim, pode-se inferir então que esses elementos entram preferencialmente na estrutura dos piroxênios para as rochas do Tipo 4 (já que possuem correlação positiva com o MgO), enquanto que para os outros dois tipos eles entrariam preferencialmente na estrutura de óxidos de Fe e Ti.

(2) O Al_2O_3 também possui padrão distinto para as rochas do Tipo 4. Ele possui maior afinidade com elementos como o Na_2O , Ga e Sr, embora os coeficientes de correlação sejam relativamente pequenos. Foi proposto com base nessas relações que o Al_2O_3 entraria principalmente nos plagioclásios mais sódicos. Para as rochas do Tipo 1 Sul, o Al_2O_3 apresenta maior afinidade com MgO, CaO, Pd e Sc, apresentando coeficientes de correlação relativamente moderados. A afinidade com esses elementos poderia indicar que o Al_2O_3 também está presente em certas quantidades na estrutura dos clinopiroxênios, embora esteja comumente presente em maior quantidade nos plagioclásios. Essa situação é semelhante para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte, pois o Al_2O_3 apresenta correlações moderadas a fortes com MgO, CaO, Ni, Cr, Pt, Co e Sr.

(3) Embora as correlações sejam mais fracas entre as variáveis analíticas para as rochas do Tipo 4, elas são relativamente mais fortes entre os ETR para esse tipo geoquímico do que para os outros dois. Isso pode indicar que os ETRL e os ETRP estão presentes numa mesma fase mineral para as rochas desse tipo (apatita?). Para as

rochas dos outros dois tipos, pode ser que esses elementos estejam distribuídos em mais de uma fase mineral, como em algum óxido de Fe, por exemplo.

(4) Algumas associações possuem variações mais sutis entre os tipos geoquímicos, como é o caso da associação formada pelos elementos P_2O_5 , TiO_2 , F, Hf, Nb, Ta e Y.

A presença de Hg não está associada a nenhum tipo geoquímico em específico, ocorrendo geralmente em maiores abundâncias na base da sequência vulcânica, com teores de até 120 ppb. Altas concentrações desse elemento são localmente encontradas também no topo das rochas sedimentares sotopostas às rochas vulcânicas. Embora a presença de Hg seja comumente atribuída a atividades vulcânicas ou a eventos hidrotermais, fontes alternativas devem ser levadas em consideração, senão teores elevados desse elemento deveriam estar presentes ao longo de toda PIP. Desse modo, as altas concentrações desse elemento foram atribuídas à contaminação que o magma básico teria sofrido ao entrar em contato com os folhelhos negros da Formação Irati durante os primeiros estágios do vulcanismo, já que Plawiak (2007) identificou teores de 286 e 430 ppb para essas rochas. Ainda assim, recomenda-se que pesquisas mais detalhadas sobre a distribuição desse elemento nas rochas vulcânicas e vulcanoclásticas dessa província e sobre a interação entre o sistema vulcânico e o sedimentar sejam efetuadas.

Com os dados apresentados nessa pesquisa, pode-se constatar que há uma boa resposta dos dados geoquímicos ao sistema de classificação proposto por Licht e Lima (2014a). Considerando que essa classificação foi baseada na abordagem estatística de dados provenientes de toda a PIP, recomenda-se que os novos dados produzidos sejam integrados a esse sistema. Espera-se também que todas as questões aqui levantadas sejam analisadas com maior detalhe para que possam ser futuramente respondidas.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON D.L. 2005. Scoring hotspots: The plume and plate paradigms. In: FOULGER G.R., NATLAND J.H., PRESNALL D.C., ANDERSON D.L. Plates, plumes, and paradigms. Geological Society of America Special Paper 388, 31-54p.
- ARIOLI E.E., LICHT O.A.B. 2013. O Grupo Serra Geral no Estado do Paraná. MINEROPAR, Curitiba, 2v. 451p.
- BELLIENI G., BROTZU P., COMIN-CHIARAMONTI P., ERNESTO M., MELFI A.J., PACCA I.G., PICCIRILLO E.M., STOLFA D. 1983. Petrological and paleomagnetic data on the Plateau Basalt to Rhyolite Sequences of the Southern Paraná Basin (Brazil). *Anais Acad. Brasil. Ciências*, 55(4):355-383.
- BELLIENI G., COMIN-CHIARAMONTI P., MARQUES L.S., MELFI A.J., NARDY A.J.R., PAPATRECHAS C., PICCIRILLO E.M., ROISENBERG A., STOLFA D. 1986. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. *Journal of Petrology*, 24(4):915-944.
- BELLIENI G.; COMIN-CHIARAMONTI P.; MARQUES L.S.; MELFI A.J.; PICCIRILLO E.M.; NARDY A.J.R.; ROISENBERG A. 1984. High- and low-TiO₂ flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahrbuch Mineralogie, Abhandlungen*, 150(3):273-306.
- BELLIENI G., PICCIRILLO E.M., COMIN-CHIARAMONTI P., MELFI A.J., DA ROIT P. 1988. Mineral chemistry of continental stratoid volcanics and related intrusives from the Paraná Basin (Brazil). In: Piccirillo E.M., Melfi, A.J. (eds.) *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin*. Inst. Astron. Geofísico, Universidade de São Paulo, p. 73-92.
- BIGARELLA J.J. 1954. *Esbôço da geologia e paleogeografia do Estado do Paraná*. IBPT, Curitiba. 34p.
- DE LA ROCHE H., LETERRIER P., GRANDCLAUDE P., MARCHAL M. 1980. A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagram and major elements analyses. Its relationships with current nomenclature. *Chem. Geol.*, 29:183-210.
- ERNESTO M., MARQUES L.S., PICCIRILLO E.M., MOLINA E.C., USSAMI N., COMIN-CHIARAMONTI P., BELLIENI G. 2002. Paraná Magmatic Province-Tristan da Cunha plume system: fixed versus mobile plume, Petrogenetic considerations and alternative heat sources. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 118:15-36.
- FÚLFARO J.V., SAAD A.R., SANTOS M.V., VIANNA R.B. 1982. *Compartimentação e evolução tectônica da Bacia do Paraná*. PAULIPETRO, São Paulo. 115p.
- GUIMARÃES D. 1933. *Província magmática do Brasil Meridional*. Instituto Geológico e mineralógico do Brasil, Boletim nº64, Rio de Janeiro. 76p.

LE MAITRE R. W. 1989. A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms. Recommendations of the IUGS Commission on the Systematics of Igneous Rocks. Oxford: Blackwell. 193p.

LEINZ V. 1949. Contribuição à geologia dos derrames basálticos do sul do Brasil. Bol. Univ. São Paulo. Fac. Filos. Ciê. Letras., 103, Geol p. 5-61.

LEVINSON A.A. 1980. Introduction to Exploration Geochemistry. 2nd edition. Applied Publishing, USA, 924p.

LICHT O.A.B. 2012. Estudo de produtos hidrovulcânicos no sudoeste do Paraná. MINEROPAR, Curitiba. 192p.

LICHT O.A.B., ARIOLI E.E. 2012. Statistic behavior of major and minor elements in basic, intermediate and acidic rocks of the Serra Geral Formation and Arapey Group, Paraná Large Igneous Province, South America. Pesquisas em Geociências, 39(3):247-267.

LICHT O.A.B, LIMA E.F. 2014a. A associação dos gaps de Si-Zr-Ti-P na subdivisão das rochas da Província Ígnea do Paraná. 47º Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, p. 334.

LICHT O.A.B, LIMA E.F. 2014b. Estratigrafia das rochas básicas e intermediárias da porção central da Província Ígnea do Paraná – Geoquímica, morfologia dos derrames e texturas. 47º Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, p. 333.

LOPES A.R.B.C., VIEIRA S.F., SCHEIBE L.F. 2008. Relatório de excursão: geologia, estratigrafia, evolução petrográfica e mineralização de gemas da formação Serra Geral na região sul do Brasil. Revista Discente Expressões Geográficas, 4:98-118.

MANTOVANI M.S.M., MARQUES L.S., DE SOUSA M.A., CIVETTA L., ATALLA L., INNOCENTI F. 1985. Trace elements and Strontium Isotope Constraints on the Origin and Evolution of Paraná Continental Flood Basalts of Santa Catarina State (Southern Brazil). Journal of Petrology 26:187–209

MANTOVANI M.S.M., PEATE D.W., HAWKESWORTH C.J. 1988. Geochemical stratigraphy of Paraná Continental Flood Basalts: a contribution from borehole samples. In: PICCIRILLO E.M., MELFI A.J. (eds.) The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin. Inst. Astron. Geofísico, Univ. São Paulo. São Paulo, 15-24p.

MARQUES L.S. 2008. Tectônica de placas, plumas, heterogeneidades do manto e a origem da Província Magmática do Paraná. IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados, Anais.

MARQUES L.S., DUPRÉ B., PICCIRILLO E.M. 1999. Mantle source compositions of the Paraná Magmatic Province (southern Brazil): evidence from trace element and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry. Journal of Geodynamics, 28:439-458.

- MELFI A.J., PICCIRILLO E.M., NARDY A.J.R. 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin – An introduction. In: PICCIRILLO E.M., MELFI A.J. (eds.) The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin. Inst. Astron. Geofísico, Univ. São Paulo. São Paulo, 1-13p.
- MIDDLEMOST E.A.K. 1989. Iron oxidation ratios, norms and the classification of volcanic rocks. *Chemical Geology*, 77:19-26.
- MILANI E.J., MELO J.H.G., SOUZA P.A., FERNANDES L.A., FRANÇA A.B. 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 15(2):265-287.
- MILANI E.J. 2004. Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Paraná Basin. In: MONTESSO-NETO V., BARTORELLI A., CARNEIRO C.D.R., BRITO-NEVES B.B. *Geologia do Continente Sul-Americano – Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Ed. Becca, 265-279p.
- MILANI E.J., RAMOS V.A. 1998. Orogenias paleozóicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(4):473-484.
- MILANI E.J., FRANÇA A.B., SCHNEIDER R.L. 1994. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 8(1):69-82.
- O'CONNOR J.M., DUNCAN R.A. 1990. Evolution of the Walvis Ridge-Rio Grande Rise Hot Spot System: Implications for African and South American Plate Motions Over Plumes. *Journal of geophysical research*, 95(11):17.475-17.502.
- PEARSON K. 1895. Notes on regression and inheritance in the case of two parents. *Proceedings of the Royal Society of London*, 58:240-242.
- PEATE D.W. 1989. Stratigraphy and petrogenesis of the Paraná Continental Flood Basalts, Southern Brazil. PhD thesis, Open University. 359p.
- PEATE D.W., HAWKESWORTH C.J., MANTOVANI M.S.M. 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bull. Volcanology*, 55:119-139.
- PEATE D.W., HAWKESWORTH C.J., MANTOVANI M.S.M., ROGERS N.W., TURNER S.P. 1999. Petrogenesis and Stratigraphy of the High-Ti/Y Urubici Magma Type in the Paraná Flood Basalt Province and Implications for the Nature of 'Dupal'-Type Mantle in the South Atlantic Region. *Journal of Petrology*, 40(3):451-473.
- PEATE D.W., MANTOVANI M.S.M., HAWKESWORTH C.J. 1988. Geochemical stratigraphy of the Paraná Continental Flood Basalts: borehole evidence. *Revista Brasileira de Geociências*, 18(2):212-221.

PICCIRILLO E.M., COMIN-CHIARAMONTI P., MELFI A.J., STOLFA D., BELLINI G., MARQUES L.S., GIARETTA A., NARDY A.J.R., PINESE J.P.P., RAPOSO M.I.B., ROISENBERG A. 1988. Petrochemistry of continental flood basalt-rhyolite suites and related intrusives from the Paraná Basin (Brazil). In: Piccirillo E.M., Melfi, A.J. (eds.) *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin*. Inst. Astron. Geofísico, Universidade de São Paulo, p. 107-156.

PISSIS P.J.A. 1842. Mémoire sur la position géologique des terrains de la partie Australe du Brésil, et sur les soulèvements qui, à diverses époques, ont changé le relief de cette contrée. *Mémoire des Savants Étrangers*, X:353-414.

PLAWIAK R.A.B. 2007. Ocorrência de mercúrio na Bacia do Rio Iguaçu, Estado do Paraná, Brasil. Tese de Mestrado. Pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 31p.

ROCHA-JÚNIOR E.R.V., MARQUES L.S., BABINSKI M., NARDY A.J.R., FIGUEIREDO A.M.G., MACHADO F.B. 2013. Sr-Nd-Pb isotopic constraints on the nature of the mantle sources involved in the genesis of the high-Ti tholeiites from northern Paraná Continental Flood Basalts (Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*, 46:9-25.

ROCHA-JÚNIOR E.R.V., PUCHTEL I.S., MARQUES L.S., WALKER R.J., MACHADO F.B., NARDY A.J.R., BABINSKI M., FIGUEIREDO A.M.G. 2012. Re-Os isotope and highly siderophile element systematics of the Paraná continental flood basalts (Brazil). *Earth and Planetary Science Letters*, 337-338:164-173.

RÜEGG N.R. 1975. Modelos de variação química na província basáltica do Brasil Meridional. Características de teor, distribuição geográfica e diferenciação. Tese apresentada em concurso para a obtenção do título de Livre Docente. Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 214p.

RÜEGG N.R. 1969. Aspectos geoquímicos, mineralógicos e petrográficos de rochas basálticas da Bacia do Paraná. Tese de Doutorado. Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 171p.

SALTERS V.J.M., STRACKE A. 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 5(5):1-27.

WHITE I.C. 1908. Comissão de estudos das minas de carvão de pedra do Brazil. 617p.

WHITE W.M. 2013. *Geochemistry*. Oxford, Wiley-Blackwell, 672 p.

ZALÁN P.V., WOLFF S., CONCEIÇÃO J.C.J., ASTOLFI M.A.M., VIEIRA I.S., APPI V.T., ZANOTTO O.A. 1987. Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. Atas do III Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, Curitiba, 1:441-477.

ZINTWANA M.P., CAWTHORN R.G., ASHWAL L.D., ROELOFSE F., CRONWRIGHT H. 2012. Mercury in the Bushveld Complex, South Africa, and the Skaergaard Intrusion, Greenland. *Chemical Geology*, 320-321:147-155.

Sites consultados

Google Earth: Acesso em 22 de março de 2015.

Mantleplumes.org: Acesso em 20 de março de 2015.

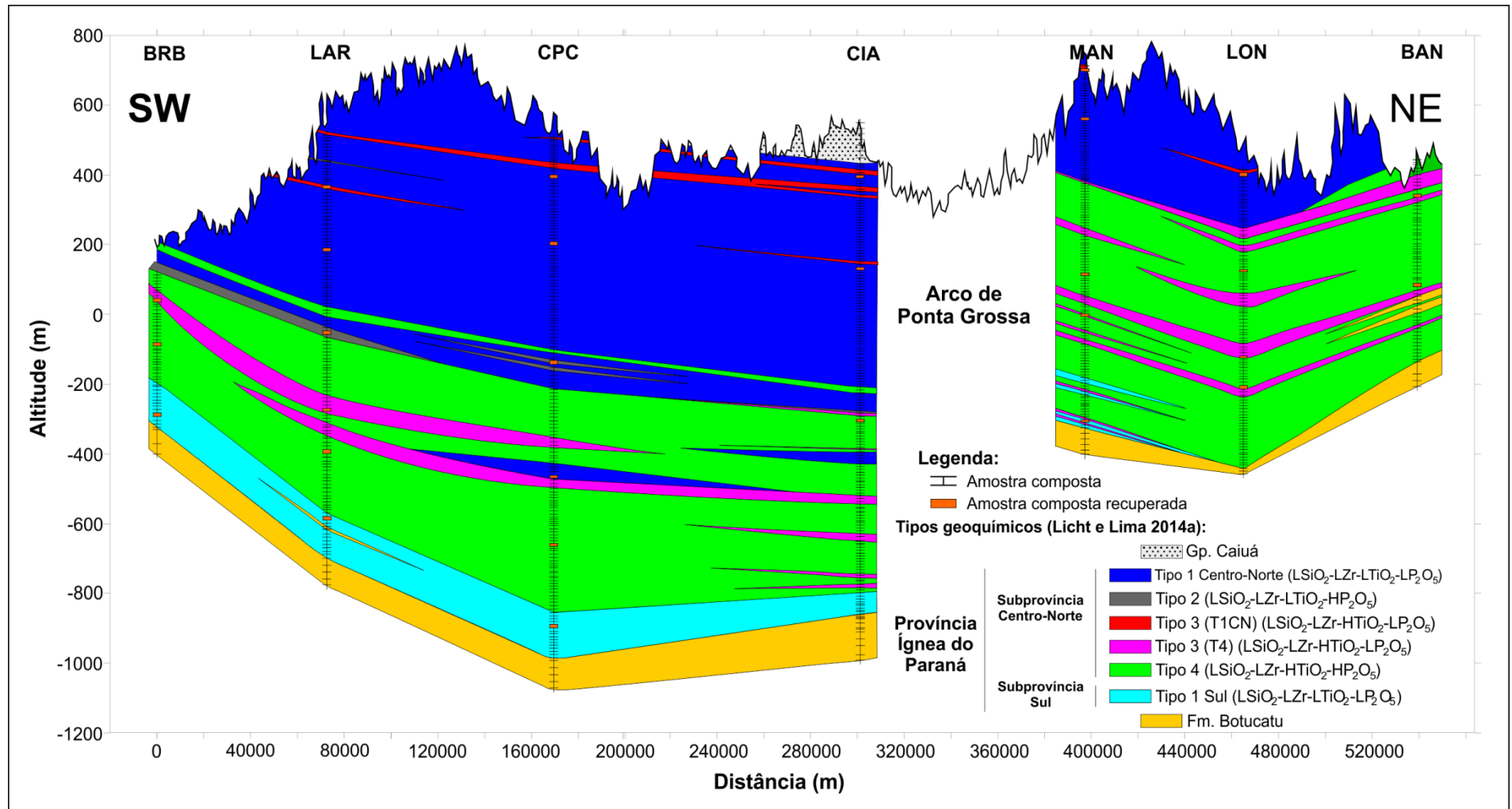
Reykjavikhelicopters.com: Acesso em 14 de março de 2015.

APÊNDICES

Apêndice I	Seção NE-SW com a tipologia geoquímica dos basaltos e com a localização das amostras recuperadas
Apêndice II	Seção NW-SE com a tipologia geoquímica dos basaltos e com a localização das amostras recuperadas
Apêndice III	Procedimentos adotados para a análise de Fluorescência de Raios X no LAMIR
Apêndice IV	Tabela de resultados da análise por FRX no LAMIR das 43 amostras recuperadas
Apêndice V	Tabela de resultados da análise por FRX no ACME referente às mesmas profundidades das 43 amostras recuperadas
Apêndice VI	Matriz de correlação para as rochas do Tipo 1 Sul
Apêndice VII	Matriz de correlação para as rochas do Tipo 4
Apêndice VIII	Matriz de correlação para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte

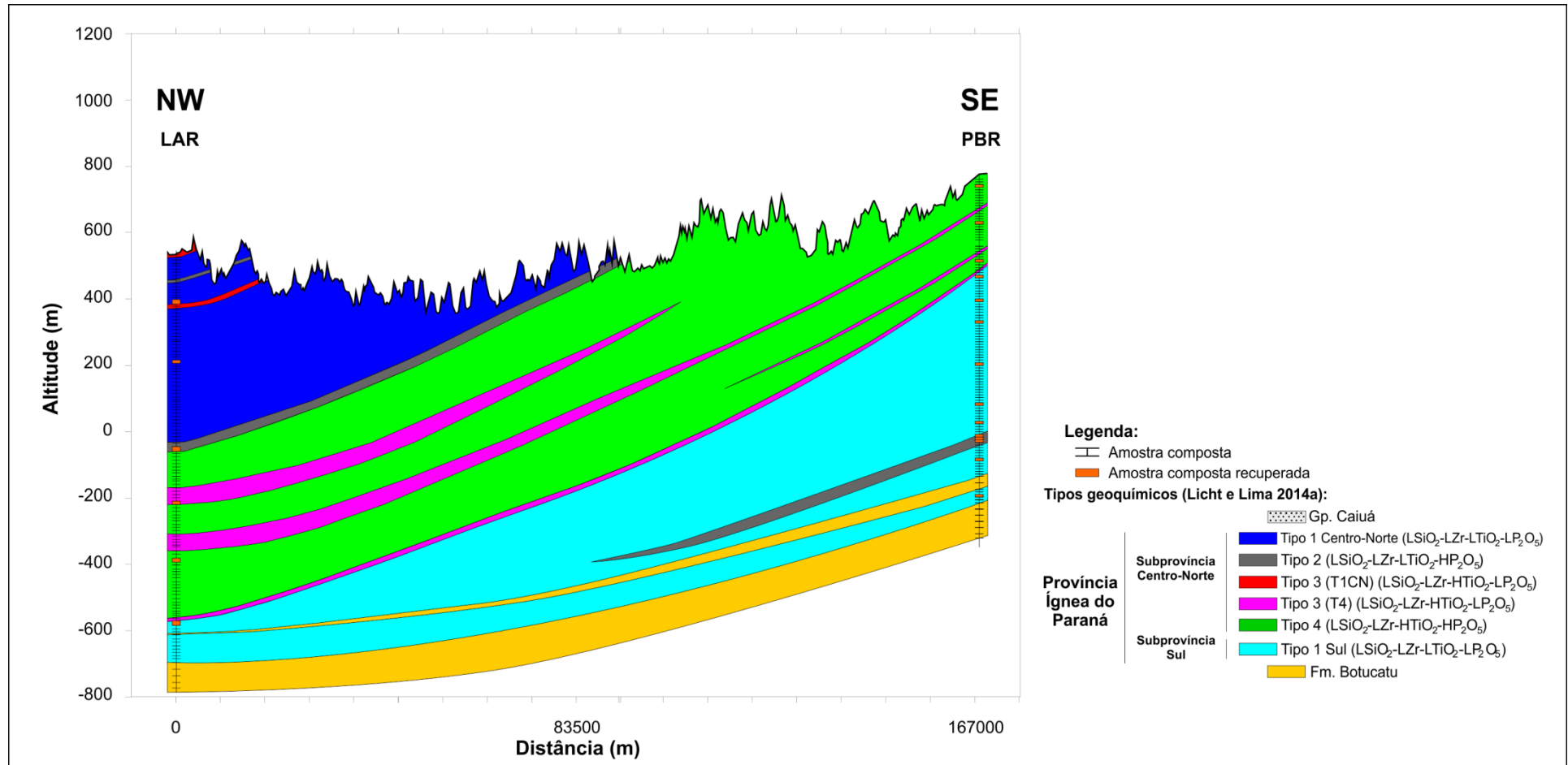
Apêndice I

Seção NE-SW com a tipologia geoquímica dos basaltos e com a localização das amostras recuperadas



Apêndice II

Seção NW-SE com a tipologia geoquímica dos basaltos e com a localização das amostras recuperadas



Apêndice III

Procedimentos adotados para a análise de Fluorescência de Raios X no LAMIR

1 LAVAGEM

Como os fragmentos de basalto se encontravam revestidos por finas partículas provenientes da perfuração dos poços, decidiu-se adotar processos de lavagem para separar este material dos fragmentos, a fim de minimizar os efeitos de contaminação sobre as amostras.

Primeiramente, cada amostra composta foi imersa em 250 ml de água deionizada (Figura 1A). A seguir, as amostras foram colocadas em copos de Becker e comportadas em uma lavadora ultrassônica por cerca de 5 minutos (Figura 1B). Depois desse processo (figura 1C), a solução que continha as partículas em suspensão foi descartada e a amostra foi enxaguada com água deionizada. Depois, os fragmentos de basalto de cada amostra foram acondicionados em cadinhos identificados, para que então fossem postos à estufa a 100°C por cerca de 4 horas (figura 1D).

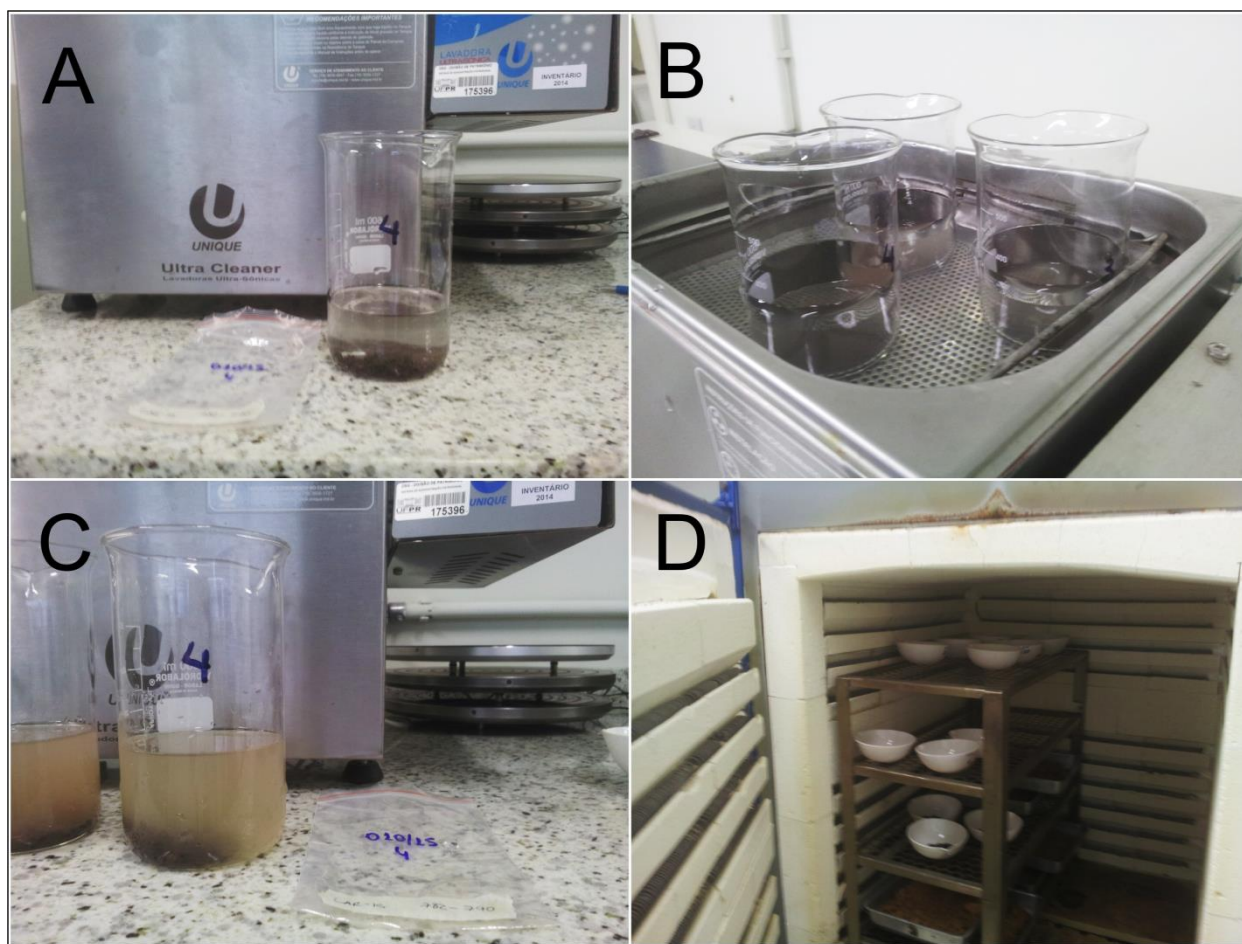


Figura 1 – Processos adotados para lavagem das amostras. A – Imersão da amostra em 250 ml de água deionizada; B – Colocação das amostras em ultrassom; C – Amostra e água com material particulado em suspensão, após ultrassom; D – Amostras acondicionadas na estufa em cadinhos de porcelana identificados.

2 MOAGEM

Após o processo de lavagem e secagem, os fragmentos de basalto maciço foram submetidos ao processo de moagem, com o intuito de reduzir as amostras a partículas menores que 75 μm .

Inicialmente, cada amostra foi colocada em uma panela de moagem de carbetto de tungstênio, no espaço entre o conjunto de anéis concêntricos e um cilindro central (Figura 2A). A seguir, a panela foi tampada e acondicionada em um moinho do tipo vibratório por cerca de 10 segundos (Figura 2B). Os fragmentos, então reduzidos (Figura 2C), foram levados à estufa para secagem a 50°C por 24 horas.

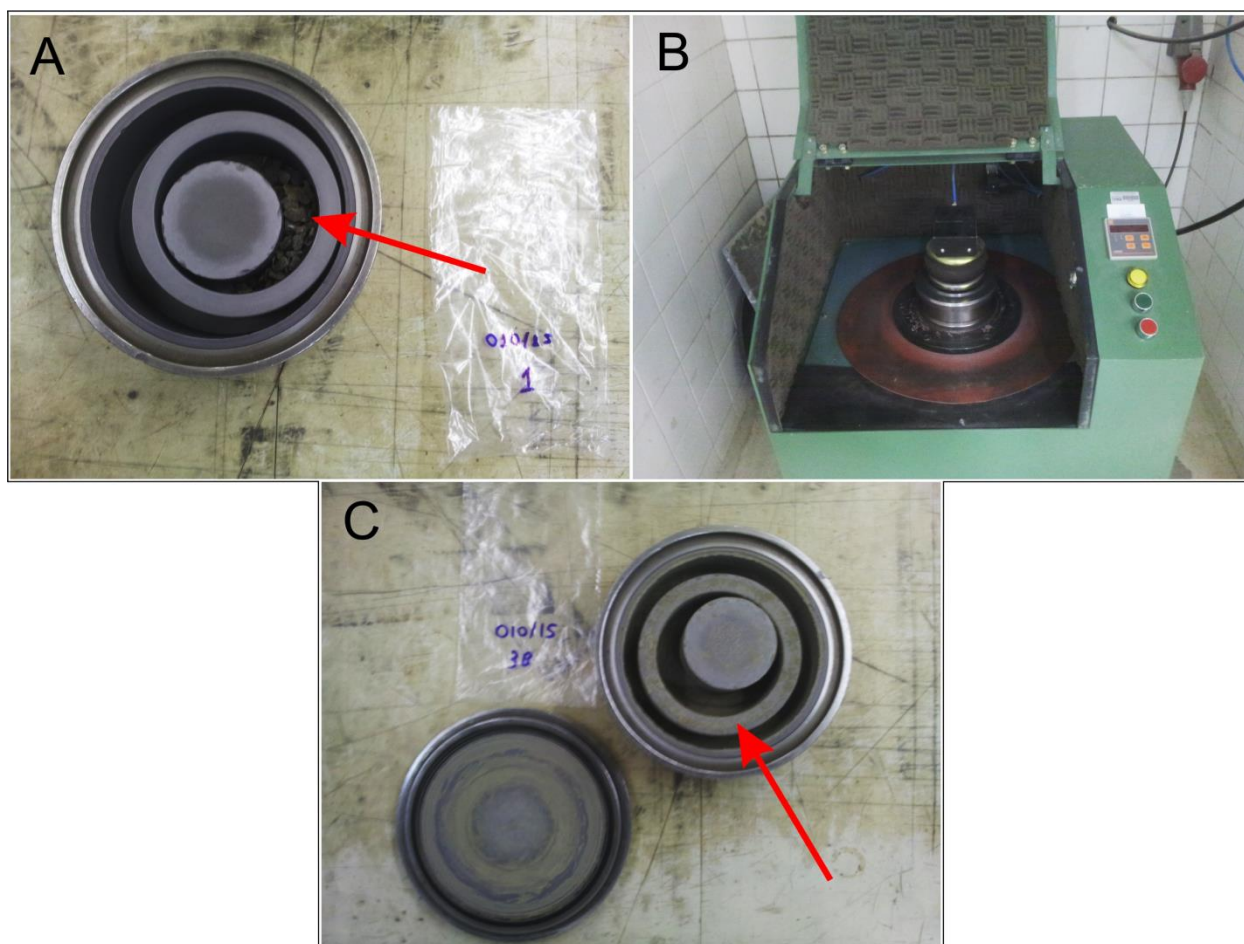


Figura 2 – Processos adotados para a moagem das amostras. A – Acondicionamento dos fragmentos de basalto na panela; B – Colocação da panela no moinho; C – Amostra moída.

3 PERDA AO FOGO (PF)

Para a obtenção da perda ao fogo, cada amostra foi inicialmente pesada e depois, cerca de 0,5 g foi coletado e posto em um cadinho devidamente identificado (figuras 26A e 26B). A seguir, as amostras foram levadas à mufla (Figura 26C) e aquecidas a uma temperatura de 1000°C por 2 horas. Depois desse processo, as amostras foram novamente pesadas para a determinação da quantidade perdida de voláteis.

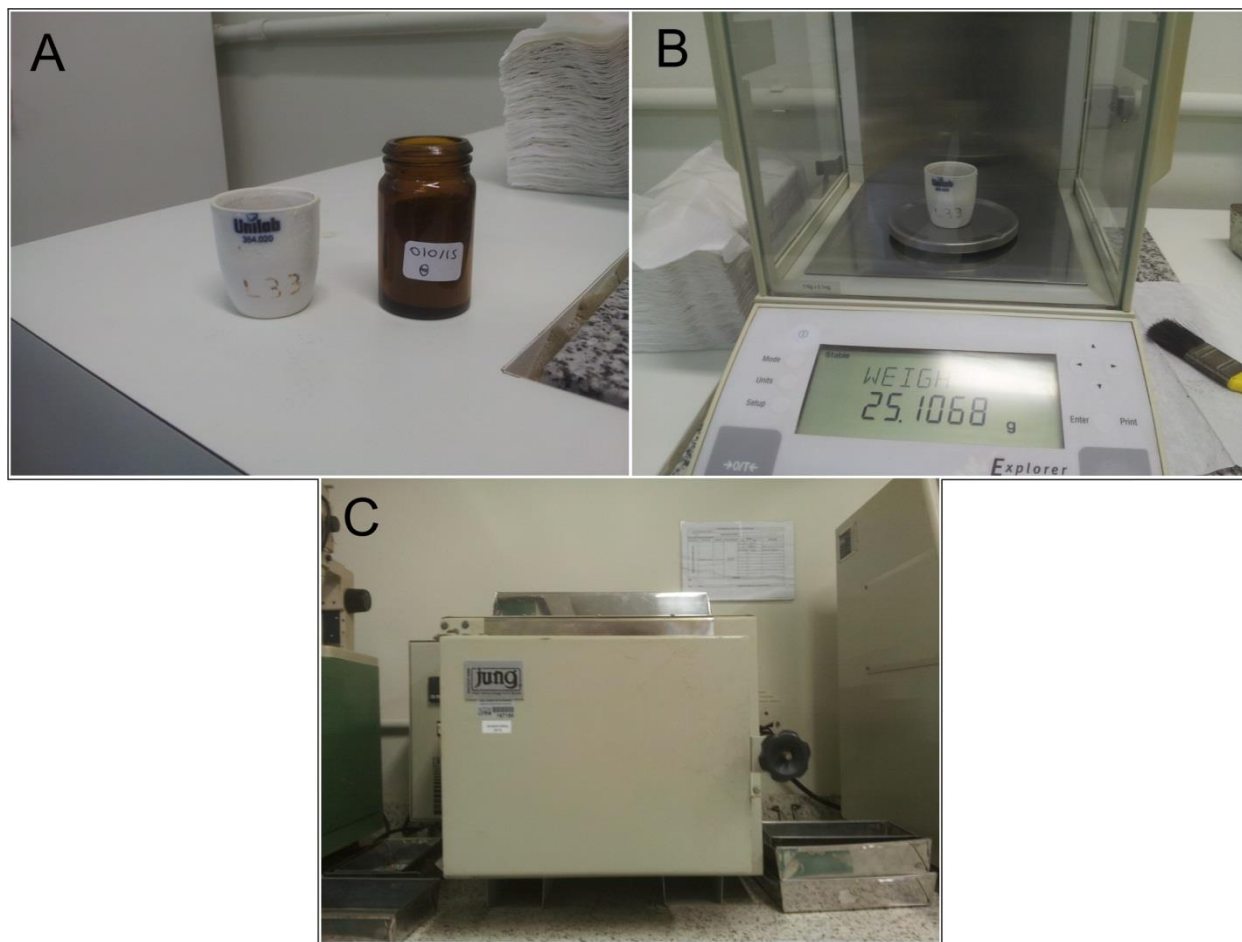


Figura 3 – Processos adotados para a determinação da perda ao fogo. A – Frasco com amostra e cadinho; B – Pesagem de 0,5 g de amostra; C – Mufla utilizada durante o processo.

4 PREPARAÇÃO DA PÉROLA FUNDIDA

Para a execução desta etapa, 0,9 g de cada amostra foi pesado e misturado a 9,0 g de LiBO_2 e a cerca de 0,3 g de NH_4NO_3 (Figura 4A). Em seguida, as amostras foram levadas para a fusora e fundidas a aproximadamente 1.200°C por cerca de 20 minutos (Figura 5B). Após a fusão, o material foi despejado em uma forma de Pt para ser resfriado, formando uma pastilha (Figura 6C).

As pastilhas fundidas foram então analisadas no espectrômetro de fluorescência de raios X (marca PANalytical, modelo Axios max) com fonte de raios X de ródio (Figura 7). Os resultados dessa análise encontram-se no Apêndice IV.

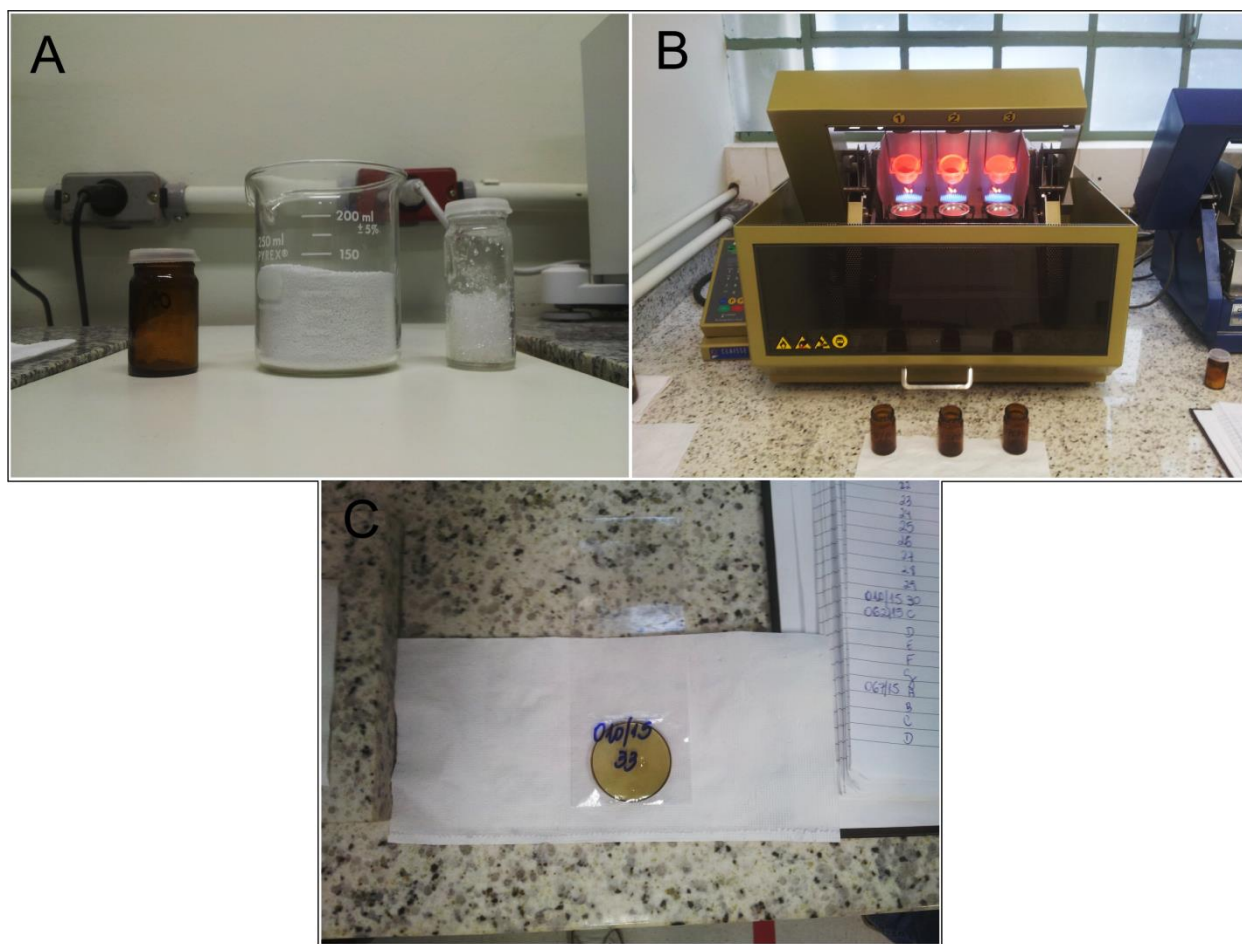


Figura 6 – Processos adotados para a formação da pastilha fundida. A – Da esquerda para a direita: frasco com amostra, frasco com LiBO_2 e frasco com NH_4NO_3 ; B – Fusão das amostras; C – Pastilha formada após a fusão.

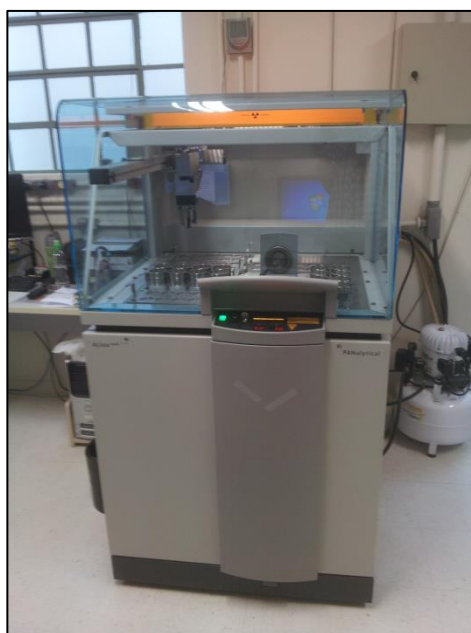


Figura 7 – Espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado.

Apêndice IV

Tabela de resultados da análise por FRX no LAMIR das 43 amostras recuperadas.

Amostra	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O _{3(t)} (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	P.F. (%)	Soma (%)
LAR 150-160	51,06	2,54	12,57	15,95	0,22	4,62	8,55	2,68	1,33	0,30	0,23	100,05
LAR 320-330	49,02	2,19	13,57	14,15	0,19	5,80	10,06	2,85	1,00	0,25	0,89	99,96
LAR 568-578	50,21	2,66	13,15	15,02	0,20	4,63	8,86	2,88	1,44	0,50	0,64	100,20
LAR 782-790	51,21	3,52	12,85	14,87	0,21	4,17	7,89	3,09	1,57	0,41	0,53	100,32
LAR 910-920	50,46	3,96	12,57	15,62	0,20	4,22	8,00	2,86	1,62	0,55	0,37	100,43
LAR 1160-1170	53,49	1,54	13,70	13,44	0,19	4,63	7,69	3,49	1,53	0,22	0,51	100,44
MANDI 16-26	50,23	2,63	12,46	16,40	0,23	5,05	8,92	2,28	1,18	0,31	0,54	100,22
MANDI 210-218	50,73	1,79	13,70	13,92	0,20	5,84	10,15	2,49	1,05	0,21	0,38	100,46
MANDI 626-632	50,01	3,55	12,80	15,26	0,22	4,18	7,91	3,12	1,69	0,60	0,64	99,99
MANDI 686-694	50,07	3,18	12,82	15,53	0,22	4,55	8,74	2,64	0,96	0,39	0,78	99,88
MANDI 1032-1038	52,68	2,35	13,72	13,33	0,18	4,62	7,80	3,19	1,56	0,33	0,57	100,33
P-03 BAND 120-128	50,10	3,76	12,86	15,46	0,22	4,51	8,65	2,65	1,39	0,43	0,43	100,47
P-03 BAND 376-386	49,98	3,65	13,27	14,40	0,19	4,64	8,52	2,99	1,34	0,54	0,36	99,88
COPACOL 86-94	49,87	2,37	12,92	15,80	0,22	5,03	8,93	2,60	1,22	0,27	0,45	99,68
COPACOL 318-328	50,08	2,01	13,54	14,32	0,21	6,18	10,04	2,51	0,95	0,23	0,44	100,51
COPACOL 640-650	49,87	2,68	13,51	15,00	0,22	4,92	9,03	3,22	1,13	0,45	0,37	100,38
COPACOL 992-1002	50,11	2,78	13,14	15,19	0,21	4,94	8,85	3,09	1,19	0,33	0,60	100,44

(cont.)

Amostra	SiO₂ (%)	TiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O_{3(t)} (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na₂O (%)	K₂O (%)	P₂O₅ (%)	P.F. (%)	Soma (%)
COPACOL 1182-1188	50,09	3,65	13,04	15,26	0,23	4,52	7,34	3,44	1,73	0,46	0,76	100,52
COPACOL 1426-1432	51,04	1,99	13,63	13,58	0,19	5,26	8,68	3,06	1,10	0,27	0,78	99,59
P-2 LOND 12-22	50,75	2,32	12,90	15,55	0,22	5,02	9,15	2,40	1,09	0,28	0,13	99,67
P-2 LOND 104-110	50,02	1,82	13,72	13,42	0,19	6,12	10,09	2,49	1,02	0,20	0,71	99,80
P-2 LOND 522-530	50,82	3,08	12,90	15,32	0,21	4,36	8,71	2,81	0,94	0,34	0,98	100,49
P-2 LOND 622-632	51,17	3,38	12,85	14,93	0,21	4,02	7,74	2,97	1,57	0,48	0,28	99,62
BOURBON 174-186	49,67	3,82	12,90	15,76	0,19	4,54	8,51	2,70	1,47	0,41	0,58	100,54
BOURBON 318-322	51,92	3,82	13,22	14,09	0,19	4,00	7,77	2,99	1,69	0,52	0,35	100,57
BOURBON 512-524	51,88	1,17	14,43	11,54	0,18	6,40	10,17	2,48	0,96	0,15	0,29	99,67
CIAN 168-176	50,96	2,67	12,81	15,14	0,22	5,06	9,23	2,59	1,19	0,31	0,37	100,54
CIAN 416-422	50,58	2,41	13,09	14,70	0,21	5,31	9,29	2,55	1,24	0,31	0,65	100,34
CIAN 876-884	49,98	2,87	12,98	15,26	0,22	4,78	9,01	2,60	1,31	0,51	0,54	100,05
PATO BRANCO 16-24	50,92	3,33	12,63	15,23	0,21	4,08	8,10	2,69	1,64	0,49	1,04	100,35
PATO BRANCO 128-136	50,07	3,94	12,65	15,41	0,20	4,28	8,21	2,75	1,42	0,54	0,35	99,83
PATO BRANCO 242-250	51,43	3,60	12,75	14,42	0,21	3,82	7,61	2,79	1,78	0,53	0,63	99,57
PATO BRANCO 290-298	50,29	1,26	14,28	12,65	0,20	7,04	11,30	2,33	0,19	0,12	0,67	100,36
PATO BRANCO 362-370	49,65	1,31	13,97	12,79	0,20	6,89	10,72	2,72	0,48	0,13	1,28	100,14
PATO BRANCO 428-436	52,57	1,43	13,75	13,99	0,20	5,28	9,57	2,52	0,70	0,17	0,35	100,54

(cont.)

Amostra	SiO₂ (%)	TiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O_{3(t)} (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na₂O (%)	K₂O (%)	P₂O₅ (%)	P.F. (%)	Soma (%)
PATO BRANCO 556-564	53,42	1,78	13,02	15,18	0,21	4,05	7,95	2,83	1,35	0,27	0,10	100,15
PATO BRANCO 678-686	51,35	1,56	13,46	14,20	0,20	5,04	8,98	2,80	1,03	0,20	1,11	99,93
PATO BRANCO 734-742	51,43	1,61	13,37	14,54	0,22	5,00	8,95	2,72	1,06	0,20	0,71	99,81
PATO BRANCO 774-784	52,20	2,13	13,28	13,68	0,19	4,28	8,53	3,03	1,04	0,38	1,61	100,37
PATO BRANCO 784-790	52,01	3,11	13,34	13,10	0,18	3,69	7,62	2,99	1,91	0,72	1,45	100,13
PATO BRANCO 790-798	51,43	3,29	13,19	13,29	0,18	3,83	7,61	2,90	1,81	0,73	1,49	99,74
PATO BRANCO 846-854	53,27	1,87	13,60	13,64	0,19	4,36	8,14	2,83	1,40	0,31	0,74	100,35
PATO BRANCO 952-960	50,77	1,14	14,76	10,73	0,16	7,16	11,74	2,21	0,69	0,15	0,79	99,69

Apêndice V

Tabela de resultados da análise por FRX no ACME referente às mesmas profundidades das 43 amostras recuperadas.

Amostra	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O _{3(t)} (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	P.F. (%)	Soma (%)
LAR 150-160	49,90	3,04	11,61	17,37	0,24	4,53	8,28	2,54	1,36	0,28	1,00	100,22
LAR 320-330	49,00	2,25	13,29	14,44	0,22	5,76	9,98	2,83	1,02	0,24	1,55	100,58
LAR 568-578	50,30	2,73	12,71	15,15	0,21	4,28	8,29	2,88	1,52	0,57	1,57	100,25
LAR 782-790	51,20	3,42	12,75	14,95	0,22	4,00	7,32	3,48	1,82	0,41	1,10	100,74
LAR 910-920	50,30	3,85	12,28	15,22	0,22	4,01	7,73	3,07	1,73	0,56	1,20	100,22
LAR 1160-1170	53,20	1,52	13,48	13,55	0,21	4,65	7,79	3,45	1,49	0,21	1,15	100,74
MANDI 16-26	45,30	4,79	10,69	21,81	0,29	4,65	7,23	1,68	0,76	0,26	2,83	100,32
MANDI 210-218	50,40	1,81	13,41	14,06	0,21	5,75	9,92	2,48	1,05	0,20	1,22	100,55
MANDI 626-632	49,50	3,50	12,42	15,77	0,24	4,15	7,85	3,04	1,58	0,59	1,59	100,28
MANDI 686-694	50,20	3,17	12,56	15,84	0,23	4,39	8,34	2,74	1,28	0,36	1,51	100,65
MANDI 1032-1038	53,60	1,64	14,03	11,99	0,18	4,48	7,96	3,30	1,57	0,22	1,63	100,67
P-03 BAND 120-128	48,80	3,90	12,26	15,92	0,23	4,55	8,55	2,59	1,39	0,40	1,29	99,97
P-03 BAND 376-386	49,90	3,52	13,13	14,51	0,20	4,90	8,74	3,08	1,24	0,47	0,88	100,66
COPACOL 86-94	48,30	3,47	10,94	19,22	0,28	5,29	8,98	2,28	1,14	0,22	0,67	100,87
COPACOL 318-328	49,60	2,09	13,18	14,46	0,21	6,14	10,11	2,46	0,98	0,22	0,76	100,27
COPACOL 640-650	49,60	2,72	13,13	14,75	0,22	4,83	8,96	3,30	1,08	0,45	1,24	100,29
COPACOL 992-1002	48,90	3,12	12,44	15,50	0,22	4,36	7,97	3,59	1,26	0,39	1,61	99,36

(cont.)

Amostra	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O _{3(t)} (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	P.F. (%)	Soma (%)
COPACOL 1182-1188	49,50	3,58	12,46	14,93	0,22	4,45	6,91	3,83	1,80	0,44	1,70	99,95
COPACOL 1426-1432	51,70	1,71	13,41	13,21	0,21	5,18	8,47	3,37	1,10	0,22	1,76	100,37
P-2 LOND 12-22	49,40	2,93	12,09	17,25	0,25	4,96	8,74	2,34	1,06	0,25	0,69	100,04
P-2 LOND 104-110	49,10	1,95	13,33	13,88	0,21	5,87	9,95	2,46	1,02	0,19	1,88	99,86
P-2 LOND 522-530	50,00	3,09	12,53	15,08	0,22	4,38	8,47	2,79	0,99	0,34	1,77	99,68
P-2 LOND 622-632	50,80	3,37	12,59	14,73	0,22	4,06	7,50	3,04	1,64	0,46	1,21	99,74
BOURBON 174-186	49,90	3,72	12,16	15,24	0,20	4,22	8,21	2,61	1,62	0,39	1,73	100,04
BOURBON 318-322	51,30	3,83	13,04	14,49	0,20	3,86	7,68	2,97	1,75	0,52	1,03	100,75
BOURBON 512-524	52,10	1,20	14,36	11,80	0,20	6,17	10,25	2,47	0,99	0,15	1,34	101,00
CIAN 168-176	50,20	2,97	12,26	16,13	0,24	5,03	9,03	2,56	1,13	0,29	0,62	100,47
CIAN 416-422	49,70	2,54	12,85	15,04	0,22	5,08	9,20	2,58	1,24	0,28	1,62	100,42
CIAN 876-884	50,40	2,76	12,49	15,63	0,22	4,46	8,39	2,76	1,48	0,55	0,95	100,34
PATO BRANCO 16-24	50,75	3,45	12,22	16,78	0,24	4,14	8,17	2,50	1,60	0,50	0,37	100,72
PATO BRANCO 128-136	50,01	4,03	12,38	16,20	0,22	4,28	8,31	2,58	1,51	0,55	0,54	100,61
PATO BRANCO 242-250	51,60	3,75	12,53	15,07	0,25	3,81	7,85	2,69	1,77	0,55	0,58	100,43
PATO BRANCO 290-298	50,23	1,34	13,70	13,44	0,21	6,97	11,49	2,11	0,22	0,13	0,64	100,51
PATO BRANCO 362-370	48,26	1,35	13,59	12,97	0,21	6,22	10,27	2,72	0,43	0,13	2,78	98,96
PATO BRANCO 428-436	52,13	1,49	13,29	14,54	0,22	5,11	9,64	2,33	0,68	0,16	0,79	100,39

(cont.)

Amostra	SiO₂ (%)	TiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O_{3(t)} (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na₂O (%)	K₂O (%)	P₂O₅ (%)	P.F. (%)	Soma (%)
PATO BRANCO 556-564	52,93	1,77	13,15	14,15	0,20	4,28	6,74	3,97	0,99	0,01	2,99	101,18
PATO BRANCO 678-686	51,14	1,52	13,23	13,58	0,21	4,60	9,10	2,74	0,94	0,20	0,92	98,17
PATO BRANCO 734-742	51,24	1,83	13,35	14,77	0,23	4,63	9,01	2,73	1,12	0,26	1,66	100,83
PATO BRANCO 774-784	52,41	3,14	13,22	13,36	0,21	3,61	7,56	2,93	1,90	0,73	1,49	100,56
PATO BRANCO 784-790	51,16	3,55	12,78	13,66	0,20	3,74	7,67	2,81	1,90	0,75	2,75	100,97
PATO BRANCO 790-798	53,56	2,51	12,94	12,45	0,19	3,75	7,74	2,88	1,63	0,47	1,18	99,30
PATO BRANCO 846-854	53,87	1,78	13,33	13,81	0,22	4,07	7,78	2,99	1,48	0,27	0,12	99,72
PATO BRANCO 952-960	51,83	1,08	14,72	10,99	0,18	7,11	11,53	1,96	0,69	0,14	1,01	101,26

		Type 1 Set			
		95%		99%	
		L001		L002	
T02	-0.006	T02	-0.006	T02	-0.006
AL203	-0.4427	AL203	-0.4427	AL203	-0.4427
FE208	-0.0511	FE208	-0.0511	FE208	-0.0511
MNO	-0.576	-0.145	-0.118	-0.251	MNO
MCO	-0.118	-0.124	-0.114	-0.350	MCO
CAO	-0.369	-0.140	-0.408	-0.421	CAO
NA20	-0.054	-0.457	-0.446	-0.256	-0.005
K20	-0.102	-0.121	0.111	-0.030	-0.078
PO28	-0.141	-0.202	-0.446	-0.400	-0.202
AG	-0.118	-0.091	-0.113	-0.104	-0.001
AL	-0.380	-0.281	-0.710	-0.516	-0.408
AO	-0.244	-0.085	-0.217	-0.011	-0.340
AU	-0.056	-0.149	-0.114	-0.022	-0.039
B	-0.060	-0.104	-0.105	-0.200	-0.117
BA	-0.077	-0.441	-0.473	-0.222	-0.440
BE	-0.017	-0.200	-0.083	-0.158	-0.044
BI	-0.008	-0.017	-0.222	-0.094	-0.247
CA	-0.702	-0.108	-0.177	-0.479	-0.391
CD	-0.203	-0.137	-0.135	-0.121	-0.166
CE	-0.553	-0.511	-0.510	-0.413	-0.386
CO	-0.094	-0.205	-0.099	-0.249	-0.107
CU	-0.004	-0.105	-0.121	-0.052	-0.100
CS	-0.437	-0.202	-0.144	-0.088	-0.312
DY	-0.215	-0.776	-0.697	-0.126	-0.187
ER	-0.006	-0.113	-0.049	-0.077	-0.119
EU	-0.090	-0.104	-0.104	-0.104	-0.104
F	-0.329	-0.307	-0.481	-0.114	-0.368
FE	-0.008	-0.278	-0.141	-0.246	-0.277
GA	-0.294	-0.000	-0.413	-0.104	-0.104
GO	-0.113	-0.441	-0.113	-0.104	-0.104
HF	-0.507	-0.113	-0.413	-0.413	-0.413
HO	-0.117	-0.025	-0.047	-0.104	-0.104
HO	-0.113	-0.025	-0.047	-0.104	-0.104
K	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
LA	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
LI	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
LI	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
MD	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
MN	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
MO	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
NA	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
NE	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
NE	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
P	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
PE	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
PO	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
PR	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
PT	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
RB	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
S	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
SB	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
SC	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
SE	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
SN	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
SR	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
TA	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
TH	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
TI	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
TL	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
TL	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
TM	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
U	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
V	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
W	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
Y	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
YB	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
ZN	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004

[illegible]

[illegible]